VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA, N:o 141
PUBLIKATIONEN DES STAATLICHEN LANDWIRTSCHAFTLICHEN VERSUCHSWESENS IN FINNLAND, N:r 141

C. B. P. & F. C.
Lib. Ref. √
Recd. 14 DEC 1954
Ab. by
Date 16.12.54
Ab. articles: pp.

ÜBER DIE ANWENDUNG SAURER EXTRAKTIONSLÖSUNGEN ZUR BESTIMMUNG DES PHOSPHORDÜNGERBEDARFS DES BODENS, NEBST THEORETISCHEN ERÖRTERUNGEN ÜBER DEN PHOSPHORZUSTAND DES BODENS

VON
ARMO TERÄSVUORI

LANDWIRTSCHSAFTLICHE VERSUCHSANSTALT
ABTEILUNG FÜR AGRIKULTURCHEMIE UND -PHYSIK
TIKKURILA, FINNLAND

SELOSTUS:

HAPPAMIEN UUTTOLIUOSTEN KÄYTTÄMISESTÄ MAAN FOSFORILANNOITUKSEN TARPEEN MÄÄRITTÄMISEEN YNNÄ MAAN FOSFORITILAA KOSKEVIA TEOREETTISIA TARKASTELUJA

HELSINKI 1954

VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA, N:o 141
PUBLIKATIONEN DES STAATLICHEN LANDWIRTSCHAFTLICHEN VERSUCHSWESENS IN FINNLAND, N:r 141

ÜBER DIE ANWENDUNG SAURER EXTRAKTIONSLÖSUNGEN ZUR BESTIMMUNG DES PHOSPHORDÜNGERBEDARFS DES BODENS, NEBST THEORETISCHEN ERÖRTERUNGEN ÜBER DEN PHOSPHORZUSTAND DES BODENS

VON
ARMO TERÄSVUORI

LANDWIRTSCHSAFTLICHE VERSUCHSANSTALT
ABTEILUNG FÜR AGRIKULTURCHEMIE UND -PHYSIK
TIKKURILA, FINNLAND

SELOSTUS:

HAPPAMIEN UUTTOLIUOSTEN KÄYTTÄMISESTÄ MAAN FOSFORILANNOITUKSEN TARPEEN MÄÄRITTÄMISEEN YNNÄ MAAN FOSFORITILAA KOSKEVIA TEOREETTISIA TARKASTELUJA

HELSINKI 1954

Helsinki 1954. Valtioneuvoston kirjapaino

Inhalt

Seite

I. Einleitung 5

II. Gegenseitige Korrelation der durch Phosphatdüngung im Feldversuch erzielten Mehrerträge und der für die Versuchsböden nach dem Salpetersäure- und dem Laktatverfahren gefundenen Phosphatzahlen 8
1. Die Analysenmethoden 8
2. Das Untersuchungsmaterial 9
3. Über die Korrelation zwischen P_2O_5-Gehalt der Säureauszüge und pH des Bodens 10
4. Was versteht man unter dem Phosphordüngerbedarf des Bodens? 15
5. Bearbeitung der Ergebnisse 16
6. Besprechung der Ergebnisse 17

III. Theoretische Erörterungen über den Phosphorzustand des Bodens und die Phosphorversorgung der Pflanzen 29
1. Über die auf die Phosphatkonzentration der Bodenlösung und der Bodenauszüge einwirkenden Faktoren 29
2. Über die Fraktionierung der verschiedenen P-Formen des Bodens 35
3. »Austauschbares» P_2O_5 und Phosphatkonzentration der Bodenlösung 37
4. »Säurelösliches» P_2O_5 des Bodens 43
5. Was lässt sich aus dem P_2O_5-Gehalt der Säureauszüge des Bodens schliessen? 46
6. Die den Pflanzen verfügbare P_2O_5-Menge im Boden 54

IV. Zusammenfassung 58

Literatur 61

Selostus 64

I. Einleitung

Die Methoden, nach denen man in der Abteilung für Agrikulturchemie und -physik der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt den Düngerbedarf des Bodens im allgemeinen und seinen Bedarf an Phosphatdünger im besonderen bodenanalytisch zu ermitteln trachtete, nahmen in den letzten Jahrzehnten folgenden Entwicklungsgang.

Noch in den Zwanzigerjahren bediente man sich einer Modifikation des damals besonders in Amerika allgemein benutzten Verfahrens von Fraps (referiert bei Behrens 1935), bei welcher man 0.2-norm. HCl- oder HNO_3-Lösung im Verhältnis von 1 zu 10 unter sechsstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur auf die Bodenprobe einwirken liess und aus dem Auszug dann K_2O, CaO und P_2O_5 bestimmte. Offenbar standen die dabei erhaltenen P_2O_5-Werte mit den Ergebnissen der Düngungsversuche nicht recht im Einklang, da in dem genannten Jahrzehnt in der Abteilung unter der Leitung von Professor Dr. J. Valmari viel Mühe und Arbeit aufgewandt wurde, ein besseres Lösungsmittel und ein vorteilhafteres Extraktionsverfahren zu finden. Man probierte mehrere unterschiedliche Stoffe und Stoffgemische, verschiedene Konzentrationen, Extraktionsverhältnisse und Schüttelzeiten, kurz, insgesamt Dutzende von verschiedenen Behandlungsweisen. Durch Berechnung von Korrelationskoeffizienten zwischen den auf diese Weise aus dem Boden gelösten P_2O_5-Mengen und den in Düngungsversuchen durch Phosphordüngung erzielten Mehrerträgen versuchte man sodann die beste Verfahrensweise ausfindig zu machen.

Alle diese Verfahren hatten den gemeinsamen Zug, dass bei ihnen saure Lösungsmittel zur Anwendung kamen, und dass die gelöste P_2O_5-Menge entweder in Gramm je kg Boden oder in Kilogramm je Hektar angegeben wurde. Schon diese Ausdrucksweise besagt, dass man annahm, der Boden enthalte verschiedene Phosphate oder andere Phosphorverbindungen ungleicher Löslichkeit, aus denen verschiedene Lösungsmittel verschiedene Mengen von Phosphorsäure zu lösen vermochten, sowie dass lediglich dasjenige Lösungsmittel herauszustellen war, das gerade diejenigen Phosphate zu lösen imstande ist, die hinsichtlich ihrer Löslichkeit für die Pflanzen als Phosphorquelle in Betracht kommen.

Um die gleiche Zeit hatte man sich auch in anderen Ländern dem Phosphorproblem des Bodens eifrig zugewandt, und zahlreiche physiologische wie auch rein chemische Verfahren zur Bestimmung des Phosphordünger-

bedarfs des Bodens oder geradezu seines Gehalts an pflanzenaufnehmbarem Phosphor dargestellt (siehe BEHRENS op. c.). Diese Forschungsarbeit war durch die Erfindung von Schnellverfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des Phosphors sehr erleichtert worden, Verfahren, durch die sich auch die Bestimmung sehr kleiner Phosphormengen ermöglichte. Als das Phosphorproblem im Anfang der Dreissigerjahre in unserer Abteilung unter der Leitung ihres damaligen Leiters Professor Dr. P. TUORILA wieder aufgenommen wurde, entschloss man sich, manche im Ausland bereits eingeführte Verfahren mit Rücksicht auf ihre etwaige Anwendbarkeit unter finnischen Verhältnissen direkt zu prüfen. Die Wahl fiel auf das in Dänemark kurz vordem in Gebrauch genommene Salpetersäureverfahren von BONDORFF und STEENBJERG (1932) sowie das in Schweden und später auch in Deutschland und anderen Ländern angewandte Laktat-Milchsäure-Pufferverfahren von EGNÉR (1932). Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist bereits derjenige Teil veröffentlicht worden, der sich mit dem gegenseitigen Verhältnis der bei einigen Düngungsversuchen (441 Versuche) durch Phosphordüngung erzielten Heumehrerträge und der aus den betreffenden Versuchsböden mittels des Salpetersäureverfahrens erhaltenen Analysenwerte befasst (TUORILA und TERÄSVUORI 1933). Obwohl jene Ergebnisse nicht in jeder Hinsicht den Erwartungen entsprachen, war in ihnen doch eine deutliche Tendenz nach der Richtung hin zu verspüren, dass die Mehrerträge durchschnittlich um so kleiner ausfielen, je grösser die P_2O_5-Werte der Analyse waren. Aus diesem Grunde konnte man in Ermangelung einer besseren Methode das Salpetersäureverfahren auch in Finnland für eine vorläufige Anwendung bei der Bestimmung des Phosphordüngerbedarfs des Bodens empfehlen. Gleichzeitig wurde jedoch zur Gewinnung eines grösseren Vergleichsmaterials die Untersuchung neuer Bodenproben nach dem Salpetersäureverfahren fortgesetzt. Dieselben Proben wurden auch nach dem Laktatverfahren untersucht.

Die von uns gefundenen P_2O_5-Werte lagen durchschnittlich deutlich niedriger als die in einigen Nachbarländern für dortige Bodenproben erhaltenen. Zur Gewinnung einer auf ein noch umfangreicheres Material gegründeten Statistik über den Phosphordüngerbedarf der landwirtschaftlich genutzten Böden Finnlands, soweit er in den Konzentrationswerten des bei pH 2.5 in Salpetersäure löslichen P_2O_5 zum Ausdruck kommt, wurden nahezu 12 000 Ackerbodenproben aus verschiedenen Teilen des Landes untersucht. Bei diesen Proben wurde neben dem »salpetersäurelöslichen» P_2O_5 auch der pH-Wert bestimmt. Die Statistik dieses Materials ist in der Tabelle 2 auf S. 10 dargestellt.

Der Grund dazu, dass die Ergebnisse dieser schon vor mehreren Jahren ausgeführten Untersuchungen nicht früher veröffentlicht worden sind, ist der, dass sie uns selbst nicht völlig befriedigt haben. Ausserdem sind unsere späteren Untersuchungen zur Bestimmung des »Phosphorzustandes» des

Bodens auf anderem Wege so günstig und vielversprechend ausgefallen, dass es nicht von besonderem Interesse war, sich weiterhin mit jenen alten und weniger guten Verfahren zu befassen. Indem man nun aber bei der grossangelegten sog. Fruchtbarkeitsuntersuchung ein Verfahren angewandt hat und auch fortan anzuwenden gedenkt, das im Prinzip dem oben erörterten Salpetersäure- und dem Laktatverfahren sehr nahekommt, ist die Veröffentlichung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen, die zur Klärung der Anwendbarkeit der genannten Verfahren bei der Bestimmung des Phosphordüngerbedarfs des Bodens unter den in Finnland herrschenden Verhältnissen beitragen, aktuell geworden.

II. Gegenseitige Korrelation der durch Phosphatdüngung im Feldversuch erzielten Mehrerträge und der für die Versuchsböden nach dem Salpetersäure- und dem Laktatverfahren gefundenen Phosphatzahlen

1. Die Analysenmethoden

Das in Salpetersäure lösliche P_2O_5 wurde in früher (TUORILA und TERÄSVUORI 1933) beschriebener Weise (10 g der Bodenprobe +250 ml HNO_3 von geeigneter Konzentration, dreistündiges Schütteln, Bestimmung von pH und P_2O_5 aus dem Filtrat) bestimmt, jedoch mit dem Unterschied, dass bei der P_2O_5-Bestimmung die zweifache Menge (1 statt 0.5 ml) halb so starke Molybdat-Schwefelsäurelösung zur Anwendung kam und dass zum Beurteilen der Farbe jetzt der photoelektrische Kolorimeter von LANGE benutzt wurde. Aus den mit zwei oder bisweilen auch drei Säurekonzentrationen erlangten Resultaten wurde die dem pH-Wert 2.50 entsprechende P_2O_5-Konzentration in mg je Liter interpoliert, die im folgenden als $P_{2.5}$ bezeichnet wird.

Das im Laktatpuffer lösliche P_2O_5 wurde in der von EGNÉR (1932; siehe auch EGNÉR, KÖHLER und NYDAHL 1938) dargestellten Weise bestimmt: 5 g der Bodenprobe wurden zwei Stunden lang in 250 ml einer Lösung, die in bezug auf freie Milchsäure wie auch Ca-Laktat und ferner $CaCl_2$ 0.1-normal war, geschüttelt und hiernach die Konzentration des gelösten P_2O_5 bestimmt. Multipliziert man das Resultat, ausgedrückt in mg P_2O_5 in 1 l des Auszuges, mit 5, so erhält man die aus 100 g Boden gelöste Menge P_2O_5. Diese von EGNÉR als Laktatzahl bezeichnete Zahl wird im folgenden mit P_l bezeichnet. Eigentlich wäre es sachgemässer, auch diesen Wert als Konzentration der Lösung, etwa mg/l anzugeben, die Laktatzahlen haben aber in diesem Zusammenhang den Vorteil, dass sie gleicher Grössenordnung wie die $P_{2.5}$-Zahlen sind.

Beim Bestimmen des »säurelöslichen» und »austauschbaren» Phosphats (siehe S. 36) sowie beim Untersuchen der Phosphorbindung (S. 39) wurde eine geeignete Menge des Bodenauszugs mit Wasser und Schwefelsäure soweit verdünnt, dass die Lösung in bezug auf letztere $^2/_3$-normal wurde und höchstens 2 mg P_2O_5 je Liter enthielt. Einer Menge von 30 ml der so

verdünnten Lösung wurden 5.0 ml Molybdat-Schwefelsäurelösung (14 g NH_4-Molybdat in einem Liter 1-n. H_2SO_4; wurde in doppelter Konzentration aufbewahrt und an jedem Tage nur die nötige Menge verdünnt) und aus einer Bürette 0.5 ml $SnCl_2$-Lösung (100 mg Sn in 1 ml konz. HCl gelöst und auf 10 ml verdünnt) zugesetzt und nach etwa 12—15 Min. kolorimetriert.

2. Das Untersuchungsmaterial

Das in vorliegender Untersuchung behandelte Material umfasst insgesamt 3 470 sog. lokale Feldversuche aus verschiedenen Teilen Finnlands, in Verteilung auf die Jahre 1924—35. Die Bodenproben wurden ungedüngten Parzellen des Versuchsfeldes entnommen, bei Zimmertemperatur getrocknet, zerfeinert und durch ein 2 mm-Sieb getrieben. Bei sämtlichen Proben wurden neben $P_{2.5}$ und P_1 noch mindestens Volumgewicht, pH (aus einer Wassersuspension im Volumverhältnis 1 : 4) und der (aus dem elektrischen Leitvermögen berechnete) Elektrolytgehalt dieser Suspension bestimmt.

Mit Rücksicht auf die Bearbeitung der Ergebnisse wurden die Böden in drei Gruppen eingeteilt: 1) Sand-, Feinsand- und Schluffböden — in der Folge der Kürze halber meistens einfach als Sandböden bezeichnet — 2) Lehmböden sowie 3) Humus- und Torfböden. Bei jeder von diesen Gruppen wurden die für die verschiedenen Versuchspflanzenarten erhaltenen Ergebnisse getrennt behandelt. Nachstehende Zusammenstellung zeigt die Verteilung der Versuche nach Pflanzenart und Bodengruppe.

	Sand-böden	Lehm-böden	Humus- und Torfböden	Versuche zus.
Kleegras	501	370	716	1 587
Hafer	194	204	485 [1])	883
Gerste	73	54	27	154
Sommerweizen	26	44	11	81
Roggen	45	35	7	87
Kartoffel	239	123	30	392
Wasserrübe	102	34	33	169
Sonstige	53	59	5	117
Zusammen	1 233	923	1 314	3 470

Die Zeile »Sonstige» umfasst solche wie Kohlrübe, Zuckerrübe, Futterkohl, Erbse u. a. Weil es sich bei jeder von diesen Pflanzen und auf den Humus- und Torfböden mit Ausnahme von Kleegras und Hafer auch bei den anderen in die Versuche einbezogenen Pflanzenarten nur um ganz wenige Versuche gehandelt hat, sind die für sie erhaltenen Ergebnisse nicht mit in die Tabellen aufgenommen worden, in denen die analytischen Werte mit den Resultaten der Feldversuche verglichen werden. Dagegen sind sämtliche 3 470 Versuche in denjenigen Statistiken mit enthalten, in denen das Verhältnis von $P_{2.5}$ und P_1 sowohl zueinander als zum pH des Bodens einer Betrachtung unterzogen wird.

[1]) Davon in 62 Fällen grün geerntet.

3. Über die Korrelation zwischen P_2O_5-Gehalt der Säureauszüge und pH des Bodens

Ehe wir uns den gegenseitigen Beziehungen der $P_{2.5}$- und der P_1-Zahlen und der durch Phosphatdüngung erzielten Mehrerträge zuwenden, seien zunächst die Tabellen 1—6 dargestellt, in denen statistische Angaben über die Verteilung der in unser Material eingehenden Böden nach der Grösse der $P_{2.5}$- und P_1-Zahlen auf verschiedene Klassen sowie über die gegenseitigen Beziehungen dieser Klassen und dem pH des Bodens mitgeteilt sind.

Tabelle 1. Verteilung der untersuchten Bodenproben der Düngungsversuche auf die verschiedenen $P_{2.5}$- und P_1-Klassen.

Bodenart	$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg/l)	P_1-Klasse (P_2O_5 mg/100 g) 0 – 1	– 2	— 3	— 5	— 10	15	∞	Zus.	% von allen
		Anzahl Fälle								
Sand-, Feinsand- und Schluffböden	0 —0.99	59	141	137	59	11	—	—	407	33.0
	1.0—1.99	5	47	59	110	51	1	—	273	22.1
	2.0—4.99	7	34	77	112	108	13	1	352	28.6
	5.0—9.99	—	16	18	28	49	19	11	141	11.4
	10.0—∞	1	3	5	13	16	6	16	60	4.9
	Insges.	72	241	296	322	235	39	28	1 233	100.0
	% von allen	5.9	19.5	24.0	26.1	19.1	3.1	2.3	100.0	
Lehmböden	0 —0.99	14	76	85	48	1	—	—	224	24.2
	1.0—1.99	5	50	82	65	23	—	—	225	24.4
	2.0—4.99	3	38	83	111	55	4	1	294	31.9
	5.0—9.99	—	3	26	43	39	11	8	130	14.1
	10.0—∞	—	—	5	5	12	15	12	50	5.4
	Insges.	22	167	281	272	130	30	21	923	100.0
	% von allen	2.4	18.1	30.4	29.5	14.1	3.2	2.3	100.0	
Humus- und Torfböden	0 —0.99	16	97	157	218	82	7	—	577	43.9
	1.0—1.99	2	15	39	86	122	21	5	290	22.1
	2.0—4.99	1	11	26	73	109	71	25	316	24.0
	5.0—9.99	—	2	8	15	22	23	31	101	7.7
	10.0—∞	—	1	—	5	—	5	19	30	2.3
	Insges.	19	126	230	397	335	127	80	1 314	100.0
	% von allen	1.4	9.6	17.5	30.2	25.5	9.7	6.1	100.0	

Tabelle 2. Verteilung der in der Agrikulturchemischen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt untersuchten, von Landwirten aus verschiedenen Teilen Finnlands eingesandten Bodenproben auf die verschiedenen $P_{2.5}$-Klassen.

$P_{2.5}$-Klasse P_2O_5 mg/l	0 — 1	— 2	— 3	— 4	— 5	— 6	— 7	— 8	— 10	— 15	— 20	— ∞	Zus.
Fälle, Stück	4174	2458	1528	1001	595	421	321	239	292	337	113	124	11 603
» % ..	35.9	21.2	13.2	8.6	5.1	3.6	2.8	2.1	2.5	2.9	1.0	1.1	100.0
» » ..	35.9	21.2	26.9			11.0				5.0			100.0

Tabelle 3. Korrelation zwischen $P_{2.5}$ (bzw. P_l) und »pH des Bodens» bei Sand-, Feinsand- und Schluffböden.

pH-Klasse	Fälle in den $P_{2.5}$-Klassen [1]						Fälle in den P_l-Klassen [1]					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	53	31	43	2	—	129	28	32	42	25	2	129
5.00—5.29	77	58	57	14	2	208	45	57	67	33	6	208
5.30—5.59	127	88	92	24	5	336	103	95	73	58	7	336
5.60—5.99	109	73	117	55	21	375	107	81	99	68	20	375
6.00—	41	23	43	46	32	185	30	31	41	51	32	185
Insges.	407	273	352	141	60	1 233	313	296	322	235	67	1 233
	Von den Fällen jeder pH-Klasse entfielen (%) auf											
	die $P_{2.5}$-Klassen (P_2O_5 mg/l)						die P_l-Klassen (P_2O_5 mg/100 g)					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	41	24	33	2	—	100	22	25	33	19	1	100
5.00—5.29	37	28	27	7	1	100	22	27	32	16	3	100
5.30—5.59	38	26	27	7	2	100	31	28	22	17	2	100
5.60—5.99	29	19	31	15	6	100	29	22	26	18	5	100
6.00—	22	13	23	25	17	100	16	17	22	28	17	100
Insges.	33.0	22.1	28.6	11.4	4.9	100.0	25.4	24.0	26.1	19.1	5.4	100.0
	Von den Fällen jeder $P_{2.5}$- bzw. P_l-Klasse entfielen (%) auf die verschiedenen pH-Klassen											
	$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg/l)						P_l-Klasse (P_2O_5 mg/100 g)					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	13	11	12	1	—	10.5	9	11	13	10	3	10.5
5.00—5.29	19	21	16	10	3	16.9	14	19	21	14	9	16.9
5.30—5.59	31	32	26	17	8	27.2	33	32	22	25	10	27.2
5.60—5.99	27	27	34	39	35	30.4	34	27	31	29	30	30.4
6.00—	10	9	12	33	54	15.0	10	11	13	22	48	15.0
Insges.	100	100	100	100	100	100.0	100	100	100	100	100	100.0

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen, schwankt das Verhältnis von $P_{2.5}$ und P_l in den verschiedenen Böden erheblich. Von den Ursachen dieser Schwankung wird später (S. 52) die Rede sein.

Aus derselben Tabelle ist ebenfalls zu ersehen, dass von den Mineralböden etwa die Hälfte, von den Humus- und Torfböden zwei Drittel zu den untersten $P_{2.5}$-Klassen ($P_2O_5 < 2.0$ mg/l) gehören, während die obersten Klassen ($P_2O_5 \geq 5.0$ mg/l) von den Mineralböden 16.3 bzw. 19.5 % und von den Humus- und Torfböden 10 % umfassen. Dagegen entfallen auf die untersten P_l-Klassen ($P_2O_5 < 3$ mg/100 g), die gleichfalls etwa die Hälfte der Mineralböden umfassen, nur 28.5 % der Humus- und Torfböden, in den obersten P_l-Klassen hingegen ($P_2O_5 \geq 10$ mg/100 g) ist das Verhältnis umgekehrt, da bei ihnen der Prozentsatz der Humus- und Torfböden

[1]) Die Grenzzahlen der $P_{2.5}$-Klassen beziehen sich auf mg P_2O_5 je 1 l des Bodenauszuges, die der P_l-Klassen auf mg P_2O_5 in 100 g des Bodens.

Tabelle 4. Korrelation zwischen $P_{2.5}$ (bzw. P_1) und »pH des Bodens» bei Lehmböden.

pH-Klasse	Fälle in den $P_{2.5}$-Klassen [1])						Fälle in den P_1-Klassen [1])					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	33	20	15	4	1	73	12	24	26	10	1	73
5.00—5.29	55	50	48	10	—	163	27	61	58	16	1	163
5.30—5.59	79	81	82	35	5	282	73	95	79	30	5	282
5.60—5.99	49	65	114	48	13	289	71	77	86	46	9	289
6.00—	8	9	35	33	31	116	6	24	23	28	35	116
Insges.	224	225	294	130	50	923	189	281	272	130	51	923
	Von den Fällen jeder pH-Klasse entfielen (%) auf											
	die $P_{2.5}$-Klassen (P_2O_5 mg/l)						die P_1-Klassen (P_2O_5 mg/100 g)					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	45	27	21	6	1	100	16	33	36	14	1	100
5.00—5.29	34	31	29	6	—	100	17	37	35	10	1	100
5.30—5.59	28	29	29	12	2	100	26	34	28	10	2	100
5.60—5.99	17	22	39	17	5	100	24	27	30	16	3	100
6.00—	7	8	30	28	27	100	5	21	20	24	30	100
Insges.	24.2	24.4	31.9	14.1	5.4	100.0	20.5	30.4	29.5	14.1	5.5	100.0
	Von den Fällen jeder $P_{2.5}$- bzw. P_1-Klasse entfielen (%) auf die verschiedenen pH-Klassen											
	$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg/l)						P_1-Klasse (P_2O_5 mg/100 g)					
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— ∞	Zus.
Unter 5.00	15	9	5	3	2	7.9	6	9	10	8	2	7.9
5.00—5.29	24	22	16	8	—	17.7	14	22	21	12	2	17.7
5.30—5.59	35	36	28	27	10	30.5	39	34	29	23	10	30.5
5.60—5.99	22	29	39	37	26	31.3	38	27	32	35	18	31.3
6.00—	4	4	12	25	62	12.6	3	8	8	22	68	12.6
Insges.	100	100	100	100	100	100.0	100	100	100	100	100	100.0

fast das Dreifache von dem der Mineralböden ausmacht. Es sind also bei den Humus- und Torfböden die niedrigsten $P_{2.5}$-Werte und die höchsten P_1-Werte relativ häufiger als bei den Mineralböden vertreten.

Wie früher bereits erwähnt, wurden an der Agrikulturchemischen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in den Dreissigerjahren zahlreiche von Landwirten aus verschiedenen Teilen des Landes eingesandte Bodenproben u. a. nach dem Salpetersäureverfahren auf ihren P_2O_5-Gehalt hin untersucht. Die in Tabelle 2 wiedergegebene Verteilung der gefundenen $P_{2.5}$-Werte auf Grössenklassen stimmt mit der aus Tabelle 1 ersichtlichen völlig überein.

Vergleicht man die in den Tabellen 1 und 2 hervortretende Verteilung der P-Werte auf Klassen mit derjenigen anderer Länder, so ist festzustellen,

[1]) Die Grenzzahlen der $P_{2.5}$-Klassen beziehen sich auf mg P_2O_5 je 1 l des Bodenauszuges, die der P_1-Klassen auf mg P_2O_5 in 100 g des Bodens.

Tabelle 5. Korrelation zwischen $P_{2.5}$ (bzw. P_l) und »pH des Bodens» bei Humus- und Torfböden.

pH-Klasse	Fälle in den $P_{2.5}$-Klassen [1])						Fälle in den P_l-Klassen [1])						
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— 15	— ∞	Zus.
Unter 4.50	57	29	58	22	10	176	10	13	35	57	38	23	176
4.50—4.99	235	128	110	39	7	519	45	86	155	156	44	33	519
5.00—5.29	175	60	76	18	4	333	40	78	115	72	18	10	333
5.30—5.59	71	51	44	14	6	186	33	38	66	25	14	10	186
5.60—5.99	32	17	22	5	3	79	15	14	24	19	3	4	79
6.00—	7	5	6	3	—	21	2	1	2	6	10	—	21
Insges.	577	290	316	101	30	1 314	145	230	397	335	127	80	1 314
	Von den Fällen jeder pH-Klasse entfielen (%) auf												
	die $P_{2.5}$-Klassen (P_2O_5 mg/l)						die P_l-Klassen (P_2O_5 mg/100 g)						
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— 15	— ∞	Zus.
Unter 4.50	32	16	33	13	6	100	6	7	20	32	22	13	100
4.50—4.99	45	25	21	8	1	100	9	17	30	30	8	6	100
5.00—5.29	53	18	23	5	1	100	12	23	35	22	5	3	100
5.30—5.59	38	27	24	8	3	100	18	20	36	13	8	5	100
5.60—5.99	40	22	28	6	4	100	19	18	30	24	4	5	100
6.00—	33	24	29	14	—	100	9	5	9	29	48	—	100
Insges.	43.9	22.1	24.1	7.7	2.3	100.0	11.0	17.5	30.2	25.5	9.7	6.1	100.0
	Von den Fällen jeder $P_{2.5}$- bzw. P_l-Klasse entfielen (%) auf die verschiedenen pH-Klassen												
	$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg/l)						P_l-Klasse (P_2O_5 mg/100 g)						
	0 — 1	— 2	— 5	— 10	— ∞	Zus.	0 — 2	— 3	— 5	— 10	— 15	— ∞	Zus.
Unter 4.50	10	10	18	22	34	13.4	7	6	9	17	30	29	13.4
4.50—4.99	41	44	35	38	23	39.5	31	37	39	47	35	41	39.5
5.00—5.29	30	21	24	18	13	25.4	28	34	29	21	14	13	25.4
5.30—5.59	12	17	14	14	20	14.1	23	17	17	7	11	12	14.1
5.60—5.99	6	6	7	5	10	6.0	10	6	6	6	2	5	6.0
6.00—	1	2	2	3	—	1.6	1	0	0	2	8	—	1.6
Insges.	100	100	100	100	100	100.0	100	100	100	100	100	100	100.0

dass die hiesigen Werte durchschnittlich deutlich niedriger liegen als die in unseren Nachbarländern ermittelten. So beträgt nach BONDORFF (1950, p. 337) in Dänemark die Phosphorsäurezahl Ft (= mg PO_4 in 1 l Bodenauszug) bei sämtlichen untersuchten Böden durchschnittlich etwa 6, entsprechend 4.5 mg P_2O_5 im Liter; aber bei den Sandböden von Tab. 1 belief sich $P_{2.5}$ auf nur etwa 2.7, bei den Lehmböden auf etwa 3.2 und bei den Humus- und Torfböden auf etwa 1.9 mg/l. Von den untersuchten Mineralböden lag bei mehr als der Hälfte P_2O_5 unter 2 mg/l oder 50 mg/kg. Der durchschnittliche Wert für P_2O_5 beträgt bei den 11 603 Proben der Tabelle 2 etwa 2.9 mg/l.

[1]) Die Grenzzahlen der $P_{2.5}$-Klassen beziehen sich auf mg P_2O_5 je 1 l des Bodenauszuges, die der P_l -Klassen auf mg P_2O_5 in 100 g des Bodens.

Tabelle 6. Korrelation zwischen pH und $P_{2.5}$ (bzw. P_I) der Versuchsböden nach Ausschaltung der »Mittelklassen».

Bodenart	Von den Böden der pH-Klasse							
	< 5.00		≧ 5.60		< 5.00		≧ 5.60	
	entfielen auf							
	die $P_{2.5}$-Klasse				die P_I-Klasse			
	< 2.0 mg/l	≧ 5.0 mg/l	< 2.0 mg/l	≧ 5.0 mg/l	< 3.0 mg/100 g	≧ 10 mg/100 g	< 3.0 mg/100 g	≧ 10 mg/100 g
Sandböden	65.1 %	1.6 %	43.9 %	27.5 %	46.5 %	1.5 %	44.5 %	9.3 %
Lehmböden	72.6 »	6.9 »	32.4 »	30.9 »	49.3 »	1.4 »	44.0 »	10.9 »
Humus- und Torfböden	64.6 »	11.2 »	61.0 »	11.0 »	22.2 »	19.9 »	32.0 »	17.0 »

Tabelle 7. Korrelation zwischen $P_{2.5}$ (bzw. P_I) und pH der Versuchsböden nach Ausschaltung der »Mittelklassen».

Bodenart	Von den Böden der							
	$P_{2.5}$-Klasse				P_I-Klasse			
	< 2.0 mg/l		≧ 5.0 mg/l		< 3.0 mg/100 g		≧ 10.0 mg/100 g	
	entfielen auf die pH-Klasse							
	< 5.00	≧ 5.60	< 5.00	≧ 5.60	< 5.00	≧ 5.60	< 5.00	≧ 5.60
Sandböden	12.3 %	36.2 %	1.0 %	76.6 %	9.9 %	41.0 %	3.0 %	77.6 %
Lehmböden	11.8 »	29.2 »	2.8 »	69.5 »	7.7 »	37.9 »	2.0 »	86.3 »
Humus- und Torfböden	51.8 »	7.0 »	59.6 »	8.4 »	41.1 »	8.5 »	66.7 »	8.2 »

Auch die Laktatzahlen sind bei uns durchschnittlich kleiner als in einigen anderen Ländern, wie zu erkennen bei einem Vergleich der in Tabelle 1 mitgeteilten Werte z. B. mit der von RIEHM (1949) veröffentlichten, auf nahezu 6 Millionen Phosphorbestimmungen (hauptsächlich nach dem Laktatverfahren) gegründete Statistik über die Verteilung der deutschen Böden auf verschiedene Phosphatklassen.

Wie weiter unten darzulegen, ist die wahrscheinlichste Ursache dieser Verschiedenheit die stärkere Azidität der hiesigen Böden gegenüber denen anderer Länder.

Aus den Tabellen 3—5, in denen die Korrelation zwischen pH und $P_{2.5}$ (bzw. P_I) der in der vorliegenden Arbeit behandelten Versuchsböden dargestellt ist, geht hervor, dass bei Mineralböden hohe P-Zahlen verhältnismässig öfter zusammen mit hohen als mit niedrigeren pH-Werten vorgekommen sind, während das Verhältnis bei den Humus- und Torfböden eher entgegengesetzt gewesen ist.

Der Unterschied zwischen den Mineral- und Humusböden ist noch deutlicher aus den Tabellen 6 und 7 zu ersehen, in denen nur die untersten und obersten $P_{2.5}$-, P_I- und pH-Klassen berücksichtigt sind.

4. Was versteht man unter dem Phosphordüngerbedarf des Bodens?

Bevor es möglich ist, ein gegebenes analytisches Verfahren daraufhin zu prüfen, inwieweit es uns die Phosphordüngerbedürftigkeit des Bodens nachzuweisen bzw. ihre Grösse zu bestimmen vermag, müssen wir uns im klaren darüber sein, was mit diesem Bedarf gemeint ist und auf welche Weise seine Grösse definiert wird.

In bezug auf die qualitative Seite der Frage gestaltet sich die Aufgabe weniger schwierig: Führt Phosphordüngung zu Ertragssteigerung, so ist der Boden phosphordüngerbedürftig, sofern sich die Mehrerträge nicht auf irgendeinen anderen Bestandteil des Phosphordüngers, z. B. Sulfat, zurückführen lassen. Tritt aber nach Phosphordüngung keine Ertragssteigerung ein, so berechtigt dies immer noch nicht zu dem Schluss, dass keine Phosphordüngerbedürftigkeit des Bodens vorläge. Es kann irgendein anderer Wachstumsfaktor in dem Grade ungünstiger auftreten, dass er die Wirkung der Phosphordüngung aufhebt, oder eine (kleine) Phosphorgabe kann so vollständig an dem Boden gebunden werden, dass die Pflanzen gar nicht erkennen lassen, überhaupt etwas bekommen zu haben.

Schon die blosse Feststellung der Phosphordüngerbedürftigkeit kann also Schwierigkeiten bereiten. Als noch schwieriger erweist sich aber die Bestimmung der Grösse dieses Bedarfs. Der praktische Zweck aller Düngungsversuche besteht ja zur Hauptsache darin, dass man zu ermitteln versucht, ob sich die Beschickung des Bodens mit dem betreffenden Düngemittel lohnt, bestenfalls auch, durch wie grosse Gaben das wirtschaftlich günstigste Ergebnis zu erzielen ist. Werden einem phosphordüngerbedürftigen Boden steigende Phosphormengen zugeführt, so steigt der Ertrag auf manchen Böden Hand in Hand mit den P-Gaben zunächst steiler, dann weniger steil an und erreicht schliesslich sein von neuen Minimumfaktoren bestimmtes Maximum, auf anderen Böden dagegen steigt die Ertragskurve zunächst langsam, dann rascher und danach wieder langsamer, bis endlich auch hier das Maximum erreicht wird (siehe hierzu z. B. v. Zezschwitz 1953, p. 59).

Theoretisch müsste doch anzunehmen sein, dass die Höhe der Ertragssteigerung davon abhängig wäre, um wieviel die Phosphatkonzentration der Bodenlösung im nächsten Bereich der Wurzelhaare durch Einwirkung der Phosphordüngung zumal in der Periode der intensivsten Phosphoraufnahme erhöht würde [1]). In einem Boden mit geringem Phosphatbindungsvermögen — wie es die meisten Böden mit hoher, mindestens über 6.0 liegender pH-

[1]) Enthält der Boden reichlich Hydroxylapatit oder andere solche Phosphate, die von den Pflanzen durch die von den Wurzeln ausgeschiedene Kohlensäure gelöst werden können, wodurch die Phosphatkonzentration der Bodenlösung in unmittelbarer Nähe der Wurzeln die des Hauptteils der Lösung bedeutend übertreffen kann, so sind die Pflanzen nicht in ebenso hohem Masse von der Phosphatkonzentration der Bodenlösung abhängig, wie in solchen Böden, in denen es Phosphate erwähnter Art nicht gibt.

Zahl sind — kann auch eine geringe Phosphorgabe wirksam sein, weil sie eine beträchtliche Erhöhung der Phosphatkonzentration der Bodenlösung bewirkt, während in Böden mit erheblichem Phosphatbindungsvermögen erst grössere Phosphordüngermengen sich spürbar machen. Wird der Düngungsversuch mit nur einer Phosphordüngerquantität ausgeführt, die ausserdem nicht grösser ist als die bei den hiesigen Standardversuchen verwendete Menge von 200—300 kg/ha Superphosphat, so kann es auf Böden von ersterem Typ zu weit grösseren Mehrerträgen kommen als auf solchen von letzterem Typ, und dadurch kann man leicht zu der Auffassung gelangen, dass in jenen der Phosphordüngerbedarf grösser als in diesen ist. Lässt man sich dann noch dazu verleiten, unter dieser unterschiedlichen Grösse des Bedarfs das zu verstehen, dass die Böden der ersteren Gruppe, also diejenigen mit geringem Phosphatbindungsvermögen, eine ausgiebigere Phosphordüngung als die der letzteren Gruppe benötigen, so ist der Irrtum doppelt gross. Die ebendieser Gruppe zufallenden Böden bedürfen wahrscheinlich im Gegenteil weit grösserer Phosphordüngermengen zur Erzielung reicher Ernten, denn sie sind im Hinblick auf die Konzentration ihrer Bodenlösung stärker gepuffert als die Böden des ersteren Typs.

Man hat sich also stets daran zu erinnern, dass eine durch Phosphordüngung erzielte Ertragssteigerung uns nicht immer eine klare Vorstellung vom Phosphordüngerbedarf des Bodens vermittelt. Eine Sache für sich ist dann noch die Rentabilität der Düngung, ist sie doch entschieden abhängig vom jeweiligen Preisverhältnis der Düngemittel und Ernteprodukte.

Weil bei den lokalen Düngungsversuchen, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen, mit wenigen Ausnahmen nur ein bestimmter Hektarbetrag Phosphordünger zur Anwendung kam, nämlich auf Mineralböden 200 kg (Kartoffel und Wasserrübe 300 kg) Superphosphat oder entsprechende Mengen Kotkaphosphat, seltener Thomasphosphat, und auf Torfböden 250 kg Superphosphat (oder 225 kg Kotkaphosphat), geben uns die Resultate dieser Versuche also keinen sicheren Aufschluss über den Phosphordüngerbedarf der betreffenden Böden, sondern lediglich darüber, was für Mehrerträge auf diesen Böden mittels der obenangegebenen Düngerquantitäten erzielt worden sind. Ob zwischen diesen Mehrerträgen und den analytischen Phosphorzahlen [1]) ($P_{2.5}$ und P_1) des Bodens eine Korrelation besteht, darauf versucht nun vorliegende Arbeit eine Antwort zu geben.

5. Bearbeitung der Ergebnisse

Schon eine flüchtige Betrachtung der Ergebnisse zeigte, dass sich eine Berechnung von Korrelationskoeffizienten zwischen den P-Zahlen und den

[1]) Im folgenden werden für die $P_{2.5}$- und P_1-Zahlen bzw. -Klassen kurz die Sammelbezeichnungen P-Zahl bzw. P-Klasse gebraucht.

mittels P-Düngung erzielten Mehrerträgen nicht verlohnte, sondern dass man zweckdienlicher andere bei derartigen Untersuchungen allgemein gebrauchte Verfahrensweisen zu benutzen hatte.

So wurde erstens berechnet, ein wie grosser durchschnittlicher Mehrertrag mittels der P-Düngung bei jeder Versuchspflanze bei den drei Bodenartgruppen und den verschiedenen P-Klassen erzielt worden war. Um möglichst geeignete Klassengrenzen zu finden, wurde das Material zuerst in eine grössere Anzahl von P-Klassen eingeteilt und diese danach zu grösseren vereinigt. Weil die Ergebnisse bei Sand- und Lehmböden sehr ähnlich ausfielen, werden die Mineralbodenversuche im folgenden gemeinsam behandelt. Nur die Ergebnisse der Kleegras- und Haferversuche werden für diese Bodenarten getrennt mitgeteilt, weil in ihnen die Anzahl der Fälle grösser ist.

Weil im späteren Verlauf der Darstellung auch die Ergebnisse für die einzelnen Versuchspflanzen an manchen Stellen miteinander vereinigt werden, sind die Erträge und Mehrerträge durchgehends unter Benutzung der üblichen Normen in Futtereinheiten umgerechnet worden. Die Getreideernten gelten einschliesslich des Halmertrags.

6. Besprechung der Ergebnisse

In den Tabellen 8 und 9 (S. 18) sind die nach Phosphatdüngung in den verschiedenen $P_{2.5}$-Klassen durchschnittlich erzielten Mehrerträge für Kleegras und Hafer in allen drei Bodenartgruppen und für Gerste, Sommerweizen, Roggen, Kartoffel und Wasserrübe auf den Mineralböden wiedergegeben, die Tabellen 10 und 11 (S. 19) wiederum enthalten die entsprechenden Werte für die verschiedenen P_1-Klassen.

Wie man aus den Tabellen ersieht, lassen die Ergebnisse nur bei einigen Pflanzen und Bodenarten, wie in bezug auf $P_{2.5}$ bei der Wasserrübe auf Mineralboden und beim Hafer auf Sandboden sowie in bezug auf P_1 bei der Kartoffel auf Mineralboden und beim Kleegras auf Lehmboden auch nur eine andeutungsweise Tendenz nach der Richtung hin erkennen, dass der nach P-Düngung erzielte durchschnittliche Mehrertrag bei steigender P-Zahl abnimmt. In allen übrigen Fällen ist eine solche Korrelation so gut wie gar nicht spürbar. Theoretisch besteht allerdings die Möglichkeit, dass bei geringer Anzahl der Fälle in einer bestimmten Klasse schon wenige ausnahmsweise hohe bzw. niedrige (eventuell auch negative) Mehrerträge den Mittelwert stark beeinflussen. Eine eingehende Durchsicht der Ergebnisse liess jedoch erkennen, dass auch bei Auslassung der Extremfälle (gleich vieler Versuche am oberen wie am unteren Ende) keine bessere Korrelation zu erzielen ist.

Tabelle 8. Durchschnittlicher Mehrertrag (F.E./ha) in den verschiedenen $P_{2.5}$-Klassen durch Phosphatdüngung (Mineralböden 200 kg, Humus- und Torfböden 250 kg Superphosphat je Hektar).

Pflanze	$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg in 1 l Bodenauszug	Sand-, Feinsand- und Schluffböden		Lehmböden		Mineralböden zus.		Humus- und Torfböden	
		Versuche	Mehrertrag F.E. ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E. ha	Versuche	Mehrertrag F.E. ha
Kleegras	0 — 0.99	154	251	94	194	248	230	309	325
	1.0— 1.99	94	252	88	202	182	228	145	350
	2.0— 2.99	74	262	56	222	130	244	83	377
	3.0— 3.99	53	267	44	199	97	236	59	233
	4.0— 4.99	26	221	24	241	50	230	36	391
	5.0— 6.99	38	307	29	181	67	252	42	351
	7.0— 9.99	28	294	17	143	45	237	21	287
	10.0—14.99	23	167	11	180	34	172	15	160
	15.0—∞	11	226	7	216	18	222	6	280
Versuche insges.		501		370		871		716	
Mehrertrag durchschn.			255		201		232		328
Hafer	0 —0.99	76	353	66	271	142	315	227	658
	1.0—1.99	42	316	59	266	101	287	128	586
	2.0—2.99	33	323	35	258	68	289	39	461
	3.0—3.99	12	231	13	277	25	255	33	481
	4.0—4.99	11	257	8	234	19	247	20	437
	5.0—6.99	10	102	6	300	16	176	15	368
	7.0—9.99	5	334	12	332	17	333	14	353
	10.0—∞	5	158	5	327	10	242	9	517
Versuche insges.		194		204		398		485	
Mehrertrag durchschn.			311		272		291		581

Tabelle 9. Durchschnittlicher Mehrertrag (F.E./ha) in den verschiedenen $P_{2.5}$-Klassen bei sämtlichen Mineralböden durch Phosphatdüngung (Gerste und Weizen 200 kg, Roggen 250 kg, Kartoffel und Wasserrübe 300 kg Superphosphat je Hektar).

$P_{2.5}$-Klasse (P_2O_5 mg in 1 l Bodenauszug)	Gerste		Sommerweizen		Roggen		Kartoffel		Wasserrübe	
	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E. ha
0 —0.99	41	239	16	319	31	654	105	472	23	793
1.0—1.99	23	293	15	192	24	840	91	322	38	566
2.0—2.99	17	429	11	169	7	254	50	351	24	581
3.0—3.99	21	311	5	244	5	753	34	381	19	534
4.0—4.99	7	287	5	161	3	410	16	443	10	458
5.0—6.99	10	178	6	286	5	771	32	277	12	460
7.0—9.99	6	211	7	199	2	1 073	16	526	6	313
10.0—∞	2	241	5	350	3	243	18	86	4	592
Insges.	127		70		80		362		136	
Im Mittel		280		239		674		374		574

Tabelle 10. Durchschnittlicher Mehrertrag (F.E./ha) in den verschiedenen P_1-Klassen durch Phosphatdüngung (Mineralböden 200 kg, Humus- und Torfböden 250 kg Superphosphat je Hektar).

Pflanze	P_1-Klasse (P_2O_5 mg in 100 g Boden)	Sand-, Feinsand- und Schluffböden		Lehmböden		Mineralböden zus.		Humus- und Torfböden	
		Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha
Kleegras	0 — 0.9	33	275	6	300	39	289	5	164
	1.0— 1.9	102	305	77	234	179	268	66	388
	2.0— 2.9	128	246	109	217	237	235	120	354
	3.0— 3.9	85	217	72	195	157	206	118	346
	4.0— 4.9	44	244	46	159	90	201	90	368
	5.0— 6.9	66	233	35	135	101	200	115	293
	7.0— 9.9	27	288	13	156	40	242	79	300
	10.0—14.9							80	275
	15.0—19.9	16	243	12	219	28	232	25	331
	20.0—∞							18	234
Versuche insges.		501		370		871		716	
Mehrertrag durchschn.			255		201		232		328
Hafer	0 —0.9	14	591	9	408	23	520	12	955
	1.0—1.9	60	353	43	344	103	349	48	594
	2.0—2.9	43	271	79	217	122	236	93	623
	3.0—3.9	30	192	34	264	64	230	74	579
	4.0—4.9	17	364	20	264	37	310	74	628
	5.0—6.9	21	280	7	244	28	271	55	518
	7.0—9.9	8	72	6	304	14	171	62	560
	10.0—14.9							35	575
	15.0—19.9	1	260	6	361	7	346	14	465
	20.0—∞							18	369
Versuche insges.		194		204		398		485	
Mehrertrag durchschn.			311		272		291		581

Tabelle 11. Durchschnittlicher Mehrertrag (F.E./ha) in den verschiedenen P_1-Klassen bei sämtlichen Mineralböden durch Phosphatdüngung (Gerste und Weizen 200 kg, Roggen 250 kg, Kartoffel und Wasserrübe 300 kg Superphosphat je Hektar).

P_1-Klasse (P_2O_5 mg in 100 g Boden)	Gerste		Sommerweizen		Roggen		Kartoffel		Wasserrübe	
	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha	Versuche	Mehrertrag F.E./ha
0 — 0.9	4	180	1	750	4	749	15	574	4	628
1.0— 1.9	19	313	8	330	20	847	54	429	16	710
2.0— 2.9	28	325	19	225	26	713	89	452	29	707
3.0— 3.9	21	248	15	201	12	848	51	417	18	633
4.0— 4.9	16	208	8	294	9	352	35	295	29	512
5.0— 6.9	19	257	12	175	4	409	44	281	18	563
7.0— 9.9	12	301	1	450	2	—49	37	341	12	321
10.0—∞	8	316	6	188	3	187	37	180	10	360
Insges.	127		70		80		362		136	
Im Mittel		280		239		674		374		574

Obwohl die Rentabilität der Düngung durch den absoluten Mehrertrag bestimmt wird, vermag der relative, also beispielsweise in Prozent ausgedrückte Mehrertrag besser die Wirkung der P-Düngung und in gewissem Sinne den P-Düngerbedarf des Bodens wiederzugeben. Die Korrelation zwischen diesem prozentischen Mehrertrag und der analytischen P-Zahl des Bodens lässt sich durch gegenseitigen Vergleich der in den verschiedenen P-Klassen erzielten mittleren prozentischen Mehrerträge ermitteln oder auch durch Berechnung, bei wieviel Prozent der Fälle einer jeden P-Klasse dieser Mehrertrag einen gegebenen Wert überschreitet. Eine Schwäche der ersteren Alternative besteht darin, dass Fälle, in denen der Ertrag ohne P-Düngung so gering ist, dass sich der Mehrertrag, wie in einigen unserer Versuche, auf mehrere hundert Prozent belaufen kann, einen zu grossen Einfluss auf den Mittelwert erhalten. Bei der zweiten Alternative wiederum ergibt sich als Schwierigkeit die Wahl der am besten geeigneten Grenze. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten bin ich nun folgendermassen vorgegangen.

Zunächst wurde, in jeder Bodenartgruppe und für jede Versuchspflanze getrennt, die Verteilung der prozentischen Mehrerträge auf Grössenklassen bei den verschiedenen P-Klassen ermittelt. Aus diesem Primärmaterial wurde sodann berechnet, bei wieviel Prozent der Fälle einer jeden $P_{2.5}$- bzw. P_1-Klasse die Ertragssteigerung höchstens 5 %, bei wieviel wiederum 5—10 %, 10—15 % usw. betragen hat. Zu der letzten Klasse kamen alle diejenigen Fälle hinzu, in denen sich die Ertragssteigerung auf 50 % oder mehr belief. Aus diesen Zahlen wurde schliesslich berechnet, bei wieviel Prozent der Fälle einer jeden P-Klasse ein Mehrertrag von mindestens je 5 %, 10 %, 15 % usw. erzielt worden war.

Da von einer gesonderten Darstellung der Ergebnisse bei den einzelnen Versuchspflanzen im vorliegenden Zusammenhang nicht die Rede sein kann — dazu wären im ganzen 32 Tabellen nötig — werden im folgenden alle solchen Pflanzen gemeinsam behandelt, für die die Ergebnisse hinreichend gleichsinnig sind. Solche sind bei den Mineralböden Kleegras, Hafer, Gerste, Sommerweizen und Wasserrübe. Dagegen waren die prozentischen Mehrerträge bei Kartoffel deutlich kleiner und beim Roggen grösser als bei den anderen. Dies erhellt aus der Tabelle 12, in der die Verteilung der prozentischen Mehrerträge auf Grössenklassen bei den Versuchspflanzen in den drei Bodenartgruppen dargestellt ist, wie sie sich ergibt, wenn sämtliche P-Klassen vereinigt werden.

Wie ersichtlich, sind, abgesehen vom Roggen, die prozentischen Mehrerträge bei den Sandböden deutlich grösser als bei den Lehmböden. Bei den Torfböden liegen sie (wie auch die absoluten) beim Kleegras und insbesondere beim Hafer weit höher als bei den Mineralböden insgemein. Dass der Hafer auf Moorböden die P-Düngung verhältnismässig mehr auswertet als auf Mineralböden, mag darauf zurückzuführen sein, dass das Vermögen des

Tabelle 12. Verteilung der prozentischen Mehrerträge in den verschiedenen Bodenartgruppen sowie bei den verschiedenen Versuchspflanzen auf Grössenklassen, wenn sämtliche P-Klassen vereinigt werden.

Mehrertrag	Sand-, Feinsand- und Schluffböden					Lehmböden					Humus- und Torfböden		
	Kleegras	Hafer	Gerste, Weizen, Wasserrübe	Kartoffel	Roggen	Kleegras	Hafer	Gerste, Weizen, Wasserrübe	Kartoffel	Roggen	Kleegras	Hafer	Hafer, grün geerntet
	Von sämtlichen Fällen entfielen (%) auf die links angegebenen Mehrertragsklassen												
≧ 50 %	3	6	4	—	24	2	3	5	1	26	11	20	45
≧ 40 »	6	8	7	—	29	4	3	6	2	34	15	26	50
≧ 30 »	11	12	12	3	33	6	6	7	4	49	25	39	61
≧ 20 »	26	26	23	10	49	15	13	22	9	66	43	54	78
≧ 15 »	41	38	34	26	56	27	26	30	15	77	57	66	82
≧ 10 »	59	59	54	45	62	46	44	50	33	91	74	81	87
≧ 5 »	81	75	77	69	76	78	70	74	60	94	90	93	92
Fälle insges.	501	194	201	239	45	370	204	132	123	35	716	423	62

Hafers, auch schwerlösliche Nährstoffe, u. a. Phosphat, aus dem Boden aufzunehmen, auf Torfböden, wo ja die Schwierigkeit, Phosphor zu erhalten, oft mehr auf dem Mangel an geeigneten phosphorhaltigen Verbindungen als auf deren Schwerlöslichkeit beruht, sich nicht auswirken kann.

Die Ergebnisse für die Beziehungen zwischen dem durch P-Düngung erzielten Mehrertrag und der »P-Klasse» sind hier nur graphisch dargestellt (Abb. 1—8). Zur Erklärung der Figuren sei angeführt, dass die Ordinate angibt, bei wieviel Prozent aller derjenigen Fälle, in denen die $P_{2.5}$- bzw. P_1-Zahl des Bodens innerhalb der auf der Abszisse vermerkten Grenzen (0—0.5—1.0—2.0—3.0— usw.) gelegen hat, durch Phosphatdüngung [1]) eine m i n d e s t e n s so grosse prozentische Ertragssteigerung erzielt worden ist, wie es die am Ende jeder Kurve stehende Zahl angibt. Die Ziffer am oberen Rand jeder Abbildung gibt die Anzahl der Fälle in der betreffenden P-Klasse an.

Schon ein flüchtiger Blick auf die Diagramme zeigt, dass die Korrelation zwischen dem prozentischen Mehrertrag und der $P_{2.5}$-Zahl des Bodens recht schwach ist. Die Verteilung der Mehrerträge auf Grössenklassen erweist sich bei allen $P_{2.5}$-Klassen in grossen Zügen als gleichartig. Die Laktatzahl (P_1) scheint mit dem prozentischen Mehrertrag atwas besser zu korrelieren, aber auch das nur bei den Mineralböden: Die untersten P_1-Klassen umfassen unverkennbar mehr als die oberen P_1-Klassen prozentual angegebene Mehrerträge, die eine beliebig gewählte Grenze überschreiten. Der Unterschied

[1]) Je nach Bodenart und Versuchspflanze 200—300 kg/ha Superphosphat, wie auch aus den Überschriften der Tabellen 8—11 hervorgeht.

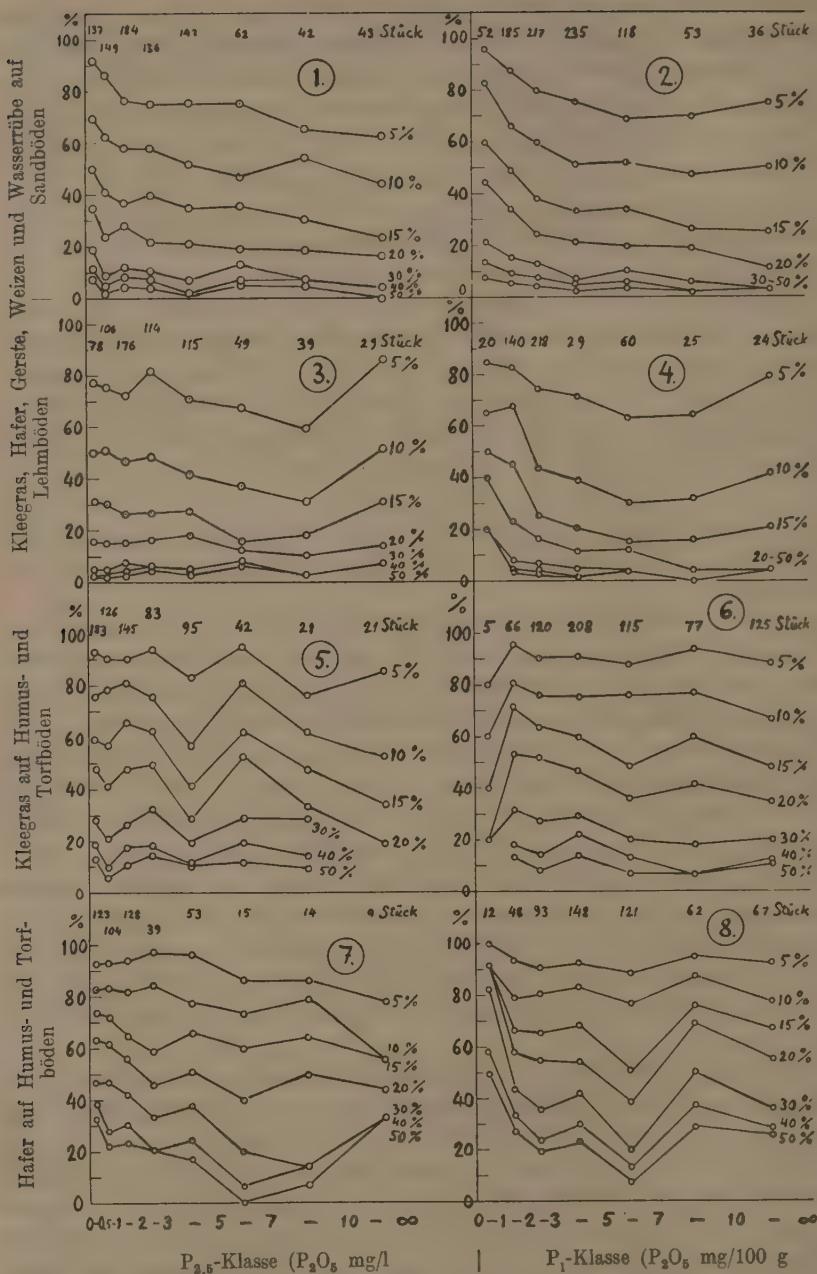

Abb. 1 8. Verteilung der prozentichen Mehrerträge nach Phosphatdüngung in den verschiedenen P-Klassen auf Grössenklassen. (Erklärung im Text).

ist jedoch so gering, dass ihm als Indikator für den P-Düngerbedarf des Bodens kaum praktische Bedeutung zukommen dürfte.

Wie oben (S. 16) bereits erwähnt, geben Düngungsversuche, wie die obigen, im allgemeinen keinen Aufschluss über die P-Düngerbedürftigkeit des Bodens, namentlich in quantitativem Sinne, und demgemäss also ebensowenig über eine etwa bestehende Korrelation zwischen diesem Düngerbedarf und den analytischen P-Zahlen. Auch unser Material enthält zwar Fälle, von denen mit Gewissheit gesagt werden kann, dass eine P-Düngerbedürftigkeit nicht vorgelegen hat (Ertrag ohne P-Düngung gross, Ertragssteigerung durch P-Düngung gering) oder dass dieser Bedarf gross und sicher erwiesen ist (Ertrag ohne P-Düngung gering, Ertragssteigerung durch P-Düngung gross). Ein grosser Teil der Fälle liegt aber zwischen diesen beiden. So wurden gemäss Tabelle 12 z. B. Mehrerträge von 5—15 % auf Humus- und Torfböden bei etwa 30 %, auf Sandböden bei etwa 40 % und auf Lehmböden bei etwa 47 % der Fälle erlangt. Die Mitwirkung einer solchen »Mittelklasse» trägt dazu bei, die Klarheit der Ergebnisse zu trüben.

Um zu erfahren, ob die Ausschaltung dieser »Mittelklasse» aus der Statistik die Korrelation zwischen den analytischen P-Zahlen und dem P-Düngerbedarf verbessert, teilte ich das Versuchsmaterial in drei Gruppen ein: 1) deutlich P-düngerbedürftige Böden, 2) deutlich P-dünger-nichtbedürftige Böden, 3) alle dazwischenliegende Böden. Der Einteilungsgrund, über den man natürlich verschiedener Ansicht sein kann, erhellt aus nachstehender Übersicht.

Versuchspflanze	P-Bedarf deutlich vorhanden		P-Bedarf nicht vorhanden	
	wenn sich gleichzeitig der Ertrag ohne P-Düngung und der Mehrertrag nach P-Düngung auf folgende Werte beliefen:			
	Ertrag F.E./ha	Mehrertrag % (= p)	Ertrag F.E./ha	Mehrertrag % (= p)
Kleegras	$< 100 \cdot p$[1])	> 15	> 2000 $> 2000 + 100 \cdot p$	< 0 < 10
Hafer, Weizen und Gerste	$< 100 \cdot p$ Beliebig	> 15 > 25	> 2000	< 5
Roggen	$< 100 \cdot p$	> 25	> 2500	< 5
Wasserrübe	< 4000 Beliebig	> 20 > 30	> 4000	< 8
Kartoffel	< 6000	> 15	> 4000 > 4500	< 3 < 5

Tabelle 13 zeigt die Verteilung der Fälle auf diese Gruppen. Wie man erkennt, ist etwa die Hälfte aller Fälle ausgemerzt worden. Vergleicht man die Anzahl der in den Tabellen 14—16 dargestellten »sicheren» Fälle mit den

[1]) p = prozentischer Mehrertrag.

Tabelle 13. Verteilung der Fälle auf die drei nach dem P-Düngerbedarf unterschiedenen Gruppen (+ = P-Bedarf erwiesen, 0 = nicht vorhanden, ? = unsicher oder gering) nebst den durchschnittlichen $P_{2.5}$- und P_1-Werten in den verschiedenen Gruppen.

Bodenart	Versuchspflanze	Versuche insges.	Davon in den Gruppen, %			$P_{2.5}$ durchschn. in den Gruppen			P_1 durchschn. in den Gruppen		
			+	0	?	+	0	?	+	0	?
Sand-, Feinsand- und Schluffböden	Kleegras	501	32	10	58	2.7	5.6	3.4	3.1	5.1	3.8
	Hafer	194	26	24	50	1.7	3.3	2.2	2.2	3.7	3.3
	Gerste	73	21	22	57	2.4	3.1	2.7	5.1	3.7	4.8
	Weizen	26	12	27	61	1.0	1.6	4.4	0.8	5.4	4.4
	Roggen	45	36	24	40	1.6	3.1	1.1	2.7	5.3	3.2
	Kartoffel	239	26	22	52	2.0	3.5	2.5	3.2	7.1	4.6
	Wasserrübe	102	23	30	47	2.3	3.7	2.8	2.8	6.0	3.4
	Alle	1 180	27.5	18.5	54.0	2.31	3.97	2.87	3.02	5.35	3.90
Lehmböden	Kleegras	370	22	18	60	2.9	3.8	3.0	2.8	4.2	3.7
	Hafer	204	13	30	57	2.6	2.2	2.5	2.7	3.3	3.2
	Gerste	54	20	26	54	2.0	3.3	2.8	3.0	4.9	3.3
	Weizen	44	9	36	55	4.4	4.6	4.6	2.0	4.8	4.8
	Roggen	35	51	6	43	2.0	3.7	3.9	2.3	7.0	3.5
	Kartoffel	123	16	26	58	3.1	5.7	3.3	3.7	6.5	4.7
	Wasserrübe	34	30	29	41	2.4	4.3	4.3	2.6	5.5	3.9
	Alle	864	19.6	23.1	57.3	2.74	3.68	3.08	2.84	4.47	3.78
Humus- und Torfböden	Kleegras	716	50	7	43	2.0	2.7	2.6	5.9	6.8	6.6
	Hafer	423	52	7	41	1.7	2.9	1.6	5.4	7.2	6.1
	Hafer, grün geerntet	62	81	8	11	1.9	7.7	1.8	7.1	3.4	9.6
	Alle	1 201	52.4	7.1	40.5	1.91	2.71	2.24	5.84	6.70	6.44

in den Tabellen 8—11 mitgeteilten Gesamtzahlen der Fälle in den einzelnen P-Klassen, so ergibt sich, dass der Prozentsatz der ausgeschalteten Fälle bei den verschiedenen P-Klassen, wenn deren nur vier unterschieden werden, ziemlich gleich gross gewesen ist.

In der Tabelle 13 sind auch die Mittelwerte der auf diese drei Gruppen (+, 0 und ?) entfallenden $P_{2.5}$- und P_1-Werte bei den verschiedenen Bodenartgruppen und bei den verschiedenen Versuchspflanzen dargestellt. Wie ersichtlich, nimmt die weggelassene »Mittelklasse» auch in dieser Hinsicht zu einem überwiegenden Teil eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Gruppen ein.

In den Tabellen 14—16 ist angegeben, wieviel Prozent der bei der Ausschaltung zurückgebliebenen »sicheren» oder »klaren» Fälle in jeder P-Klasse zu denjenigen gehört, bei denen offensichtliche P-Düngerbedürftigkeit vorgelegen hat. Der Rest umfasst also Fälle, in denen eine solche Bedürftigkeit vorläufig nicht vorliegt. Es sind nur vier $P_{2.5}$- und P_1-Klassen unterschieden und nach Möglichkeit die Grenzen zwischen den Klassen so gezogen worden, dass die zwei untersten Klassen etwa die Hälfte aller Fälle auf-

Tabelle 14. Von den ausgelesenen »sicheren» Fällen waren in den verschiedenen P-Klassen bei Sand-, Feinsand- und Schluffböden die nachstehend angegebenen Prozentanteile P-düngerbedürftig.

Versuchspflanze	$P_{2.5}$-Klasse	»Sichere» Fälle Stück		Davon +-Fälle %		P_I-Klasse	»Sichere» Fälle Stück		Davon +-Fälle %	
Kleegras	0.0—0.49	31	105	94	86	0.0—0.99	16	108	100	83
	0.5—1.99	74		82		1.0—2.99	92		80	
	2.0—4.99	63	105	70	65	3.0—6.99	86	102	72	67
	5.0—∞	42		57		7.0—∞	16		37	
	Insges.	210				Insges.	210			
	Im Mittel			75		Im Mittel			75	
Hafer	0.0—0.49	22	57	77	65	0.0—0.99	8	62	100	63
	0.5—1.99	35		57		1.0—2.99	54		57	
	2.0—4.99	27	40	37	32	3.0—6.99	30	35	37	31
	5.0—∞	13		23		7.0—∞	5		0	
	Insges.	97				Insges.	97			
	Im Mittel			52		Im Mittel			52	
Kartoffel	0.0—0.49	19	65	79	63	0.0—0.99	6	50	100	80
	0.5—1.99	46		57		1.0—2.99	44		77	
	2.0—4.99	32	49	47	41	3.0—6.99	42	64	38	33
	5.0—∞	17		29		7.0—∞	22		23	
	Insges.	114				Insges.	114			
	Im Mittel			54		Im Mittel			53	
Wasserrübe	0.0—0.49	6	27	100	59	0.0—0.99	2	20	100	70
	0.5—1.99	21		48		1.0—2.99	18		67	
	2.0—4.99	19	27	21	19	3.0—6.99	23	34	30	21
	5.0 ∞	8		12		7.0—∞	11		0	
	Insges.	54				Insges.	54			
	Im Mittel			43		Im Mittel			43	
Roggen, Gerste und Weizen zus.	0.0—0.49	14	39	79	60	0.0—0.99	6	31	100	70
	0.5—1.99	25		48		1.0—2.99	25		64	
	2.0—4.99	19	29	42	38	3.0—6.99	25	37	28	32
	5.0—∞	10		30		7.0—∞	12		42	
	Insges.	68				Insges.	68			
	Im Mittel			50		Im Mittel			50	

nähmen. Diese Berechnung wurde getrennt für die verschiedenen Bodenartgruppen und Versuchspflanzen durchgeführt. Nur die Roggen-, Gerste- und Weizenversuche sind wegen ihrer geringen Zahl vereinigt worden.

Wie zu erkennen, sagen die $P_{2.5}$- und P_I-Zahlen der Humus- und Torfböden auch trotz der weitgeführten Materialauslese gar nichts über den P-Düngerbedarf dieser Böden aus. Bei den Mineralböden gestaltet sich das Resultat schon etwas tröstlicher, denn mit Ausnahme des Hafers auf Lehmböden lässt sich eine ziemlich deutliche Korrelation zwischen dem P-Düngerbedarf und den $P_{2.5}$- (bzw. P_I-) Zahlen des Bodens beobachten. Bei den

Tabelle 15. Von den ausgelesenen »sicheren» Fällen waren in den verschiedenen P-Klassen bei Lehmböden die nachstehend angegebenen Prozentanteile P-düngerbedürftig.

Versuchspflanze	$P_{2,5}$-Klasse	»Sichere» Fälle Stück		Davon +-Fälle %		P_1-Klasse	»Sichere» Fälle Stück		Davon +-Fälle %	
Kleegras	0 —0.49	9	61	100	67	0 —0.99	4	77	75	73
	0.5—1.99	52		62		1.0—2.99	73		73	
	2.0 4.99	59	85	49	47	3.0 -6.99	62	69	37	36
	5.0 ∞	26		42		7.0—∞	7		29	
	Insges.	146				Insges.	146			
	Im Mittel			55		Im Mittel			55	
Hafer	0 —0.49	13	58	23	29	0 —0.99	5	57	60	28
	0.5—1.99	45		31		1.0—2.99	52		25	
	2.0—4.99	20	29	30	31	3.0—6.99	24	30	37	33
	5.0—∞	9		33		7.0—∞	6		17	
	Insges.	87				Insges.	87			
	Im Mittel			30		Im Mittel			30	
Kartoffel	0 —0.49	3	19	33	47	0 —0.99	1	23	100	52
	0.5—1.99	16		50		1.0—2.99	22		50	
	2.0—4.99	16	32	37	31	3.0—6.99	13	28	38	25
	5.0—∞	16		25		7.0—∞	15		13	
	Insges.	51				Insges.	51			
	Im Mittel			37		Im Mittel			37	
Wasserrübe	0 —0.49	—	7	—	71	0 —0.99	—	8	—	87
	0.5—1.99	7		71		1.0—2.99	8		87	
	2.0—4.99	8	13	50	38	3.0—6.99	10	12	30	25
	5.0—∞	5		20		7.0—∞	2		0	
	Insges.	20				Insges.	20			
	Im Mittel			50		Im Mittel			50	
Roggen, Gerste und Weizen zus.	0 —0.49	3	36	67	64	0 —0.99	1	36	100	75
	0.5 1.99	33		64		1.0 2.99	35		74	
	2.0—4.99	18	29	44	34	3.0—6.99	25	29	24	21
	5.0—∞	11		18		7.0—∞	4		0	
	Insges.	65				Insges.	65			
	Im Mittel			51		Im Mittel			51	

Sandböden tritt dies noch deutlicher hervor. Das Laktatverfahren scheint seltener als das Salpetersäureverfahren in bezug auf den P-Düngerbedarf des Bodens zu einer Fehldiagnose zu führen. Aber in Anbetracht dessen, dass das betreffende Material nur deutliche und krasse Fälle enthält, ist als abschliessendes Urteil über das Laktat- und das Salpetersäureverfahren auszusagen, dass durch diese der P-Düngerbedarf des Bodens wenigstens unter hiesigen Verhältnissen nur bei Mineralböden und auch bei diesen nur mit ziemlich geringer Wahrscheinlichkeit beurteilt werden kann.

Tabelle 16. Von den ausgelesenen »sicheren» Fällen waren in den verschiedenen P-Klassen bei Humus- und Torfböden die nachstehend angegebenen Prozentanteile P-düngerbedürftig.

Versuchspflanze	$P_{2.5}$-Klasse	»Sichere» Fälle Stück	Davon +-Fälle %	P_1-Klasse	»Sichere» Fälle Stück	Davon +-Fälle %
Kleegras	0 —0.49	107	93	0 —0.99	2	100
	0.5—1.99	166	86	1.0—2.99	115	90
	2.0—4.99	90	87	3.0—6.99	184	86
	5.0—∞	48	81	7.0—∞	110	86
	Insges.	411		Insges.	411	
	Im Mittel		87	Im Mittel		87
Hafer	0 —0.49	86	90	0 —0.99	11	100
	0.5—1.99	147	90	1.0—2.99	90	87
	2.0—4.99	49	94	3.0—6.99	122	89
	5.0—∞	22	73	7.0—∞	81	90
	Insges.	304		Insges.	304	
	Im Mittel		89	Im Mittel		89

Zu dem gleichen Ergebnis ist in unserer Abteilung Armi Kaila (1949), die zum Teil mit demselben, wenn auch beschränkteren Material (150 Versuche) gearbeitet hat, nicht nur hinsichtlich der beiden genannten Verfahren, sondern auch in bezug auf Zitronensäure-, Essigsäure- und Azetatverfahren gekommen.

Wie ist nun dieses negative Ergebnis zu deuten?

Zum Teil kann es sich hierbei um die schon von Kaila (op. c.) erwähnten Faktoren handeln: schlechte Vertretung der Probe, ihre Vorbehandlung, namentlich beim Trocknen, und Unzuverlässigkeit des Feldversuchs, d. h. er gibt aus diesem oder jenem Grunde nicht das richtige Bild vom P-Düngerbedarf des Bodens. Dieser letztere Nachteil ist bei denjenigen besonders ausgewählten Versuchen, deren Resultate in den Tabellen 14—16 dargestellt sind, so gut wie ausgeschaltet.

Der Hauptgrund zu der weniger zufriedenstellenden Korrelation zwischen den analytischen P-Zahlen und dem nach P-Düngung erzielten Mehrertrag dürfte wohl darin zu suchen sein, dass es mit keiner von den in Rede stehenden Verfahren möglich ist, mit hinreichender Deutlichkeit die Leichtigkeit bzw. Schwierigkeit der Phosphorgewinnung der Pflanzen zum Ausdruck zu bringen.

Wir sind über den Mechanismus der Phosphataufnahme der Pflanzen noch nicht erschöpfend unterrichtet. Es ist aber wahrscheinlich, dass das in der Bodenlösung gelöste Phosphat um so leichter von den Pflanzen aufgenommen werden kann, je grösser seine Konzentration ist und je rascher die von den Pflanzen aufgenommenen Phosphationen durch neue aus den festen Bestandteilen des Bodens

ersetzt werden, m. a. W., die Phosphatzufuhr der Pflanzen ist auch von der Nachlieferungsgeschwindigkeit des Bodens abhängig (siehe z. B. v. Wrangell 1926).

Präziser ausgedrückt: Die Leichtigkeit der Phosphorgewinnung der Pflanzen ist abhängig von der Konzentration (richtiger: der Aktivität) des Phosphats in der die aufnehmenden Wurzelteile benetzenden sog. Mizellarlösung (Mattson u. Mitarb. 1949, 1950). Ein Zusatz von Neutralsalz zur Bodenlösung führt zur Erhöhung der Phosphatkonzentration in der mizellaren Lösung auf Kosten des übrigen Teiles der Bodenlösung. Demgemäss bewirkt also ein Neutralsalzzusatz zur Bodenlösung gleichzeitig sowohl eine Verbesserung der Phosphorzufuhr der Pflanzen als auch eine Aktivitätsverringerung (und offenbar auch Konzentrationseinbusse) des Phosphats in der Extramizellarlösung, d. h. in demjenigen Teil der Bodenlösung, auf den sich unsere Konzentrationsmessungen im allgemeinen beziehen. Darum muss beim Beurteilen des Zureichens einer bestimmten Phosphatkonzentration zur Befriedigung des Phosphorbedarfs der Pflanzen stets auch der jeweilige Elektrolytgehalt der Bodenlösung berücksichtigt werden. Je kleiner er ist, desto höher ist die Phosphatkonzentration, die die Pflanzen beanspruchen.

Die Pflanzen haben auch die Fähigkeit, die Phosphatkonzentration in ihrem nächsten Wurzelbereich von sich selbst aus zu steigern, und zwar durch Ausscheidung von organischen Säuren und Kohlensäure, die auf gewisse Phosphorverbindungen des Bodens lösend wirken. Auf diese Weise kann das gelöste Phosphat von den Pflanzen aufgenommen werden, schon ehe es dazu kommt, die Phosphatkonzentration der Bodenlösung zunehmen zu lassen. Demgemäss ist die Leichtigkeit der Phosphatgewinnung der Pflanzen abhängig ausser von der Phosphatkonzentration der Bodenlösung auch von der Menge und Verteilung solcher Phosphate im Boden, die sich in kohlensaurem (oder genauer: »wurzelsaurem») Wasser leicht lösen.

Die obigen analytischen Verfahren, das Salpetersäure- und das Laktatverfahren, vermitteln uns beide weder von der Phosphatkonzentration der Bodenlösung bzw. dem Nachlieferungsvermögen des Bodens noch von der Menge des in »wurzelsaurem» Wasser leicht löslichen Phosphate im Boden ein klares Bild. Dies ergibt sich beim Untersuchen derjenigen Faktoren, auf denen die Phosphatkonzentration der Bodenauszüge beruht.

III. Theoretische Erörterungen über den Phosphorzustand des Bodens und die Phosphorversorgung der Pflanzen

1. Über die auf die Phosphatkonzentration der Bodenlösung und der Bodenauszüge einwirkenden Faktoren

Nachstehend möge kurz eine Theorie vorgeführt werden, die meiner Auffassung nach die bisher beobachteten Gesetzmässigkeiten zwischen der Phosphatkonzentration der Bodenauszüge und gewissen anderen Eigenschaften des Bodens am besten zu erklären vermag. Sie fusst zur Hauptsache auf den Überlegungen RATHJES (1942), ist aber mit besonderem Hinblick auf die bei der Behandlung von Bodenproben mit sauren Extraktionslösungen herrschenden Verhältnisse weiter ausgebaut worden. Die Gültigkeit aller derjenigen Schlussfolgerungen, zu denen die deduktive Anwendung der Theorie geführt hat, ist bisher nicht experimentell geprüft worden, doch können wir sie wohl wenigstens einstweilen, solange sie sich anderseits auch nicht als falsch erwiesen haben, als Arbeitshypothese verwenden.

Zunächst einige Worte über die organischen Phosphorverbindungen des Bodens. Von dem im Boden deponierten Phosphor kommt ja ein bedeutender Teil — in den finnischen landwirtschaftlich genutzten Böden nach den Untersuchungen von SALONEN (1941, 1946) und KAILA (1948) nahezu die Hälfte, in den Torfböden meistens über die Hälfte — in Form von organischen Verbindungen vor. Es liegt daher der Gedanke nahe, dass dieser grossen Fraktion ein deutlicher Einfluss auf die Phosphatkonzentration der Bodenlösung zukäme.

Auch wenn es sich herausstellte, dass zwischen der Phosphatkonzentration der Bodenlösung und des Gehalts des Bodens an organischem Phosphor eine sichtliche Korrelation besteht, so brauchte dies nicht zu bedeuten, dass die organischen P-Verbindungen des Bodens als solche auf die Konzentration der Bodenlösung einwirkten. Eher ist es wahrscheinlich, dass eben die Grösse dieser Konzentration für den Gehalt des Bodens an organischen P-Verbindungen bestimmend ist, verbessern sich doch beim Anstieg ersterer die Voraussetzungen für die Bildung organischer P-Verbindungen durch die Tätigkeit der Mikroben und auch der höheren Pflanzen. Obwohl diese Verbindungen nicht selbst die Phosphatkonzentration der Bodenlösung unmittelbar beeinflussen, wirken ihre Bildung und Mineralisierung, sofern diese nicht zufällig genau in gleichem Tempo verlaufen, auf die Menge des

anorganischen Phosphors im Boden ein und können d a d u r c h Einfluss auf die Konzentration des Phosphats in der Bodenlösung gewinnen. Auf diese Weise können die organischen P-Verbindungen des Bodens indirekt auch die Ergebnisse der Düngungsversuche beeinflussen. — Des weiteren ist wohl auf den Einfluss der organischen P-Verbindungen auf die Phosphatkonzentration der Bodenlösung nicht einzugehen.

Die Stoffe, die in erster Linie die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung und der Bodenauszüge bestimmen, können in drei in ihren Löslichkeitsverhältnissen scharf voneinander unterschiedene Gruppen eingeteilt werden: 1) Hydroxylapatit, $3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, in dessen Molekül ein Teil, höchstens 70 %, der OH-Ionen durch F-Ionen ersetzt sein kann. 2) Adsorptionsverbindungen von Phosphationen mit kolloidalem Al- und Fe-(Hydr)oxyd sowie diejenigen Adsorptionsverbindungen, die von gewissen Tonmineralen in saurer Lösung mit Phosphationen gebildet werden. Beide werden im folgenden kurz als Sesquioxydphosphate bezeichnet, weil auch bei den letztgenannten Al und Fe eine wichtige Rolle bei der Adsorption der Phosphationen spielen. 3) Adsorptionsverbindungen, die, wie man annimmt, von den Phosphationen durch Vermittlung von Ca-Ionen (sowie anderen zweiwertigen Kationen) mit den Humussäuren (Chaminade 1944) und Tonmineralen (Barbier, Chabannes und Miallet 1946) oder mit dem Ton-Humus-Komplex gebildet werden. Diese werden in der Folge als »Humusphosphate» und »Tonphosphate» bezeichnet.

Von diesen gehen die Vertreter der 1. Gruppe, Hydroxylapatit und Fluorapatit, beides kristalline, stöchiometrische Verbindungen, als solche in Lösung. Die P_2O_5-Konzentration ihrer gesättigten Lösung ist zur Hauptsache nur vom pH und der Ca-Konzentration der Lösung sowie vom relativen Mengenanteil des Fluorapatits im Gemisch abhängig. Die Löslichkeit ist um so geringer, je höher diese Werte sind.

Dagegen hängt die P_2O_5-Konzentration einer mit der 2. und 3. Gruppe im Gleichgewicht stehenden Lösung ausser vom pH auch vom P_2O_5-Gehalt der betreffenden Adsorptionsverbindungen ab: Je gesättigter diese in bezug auf Phosphat sind, desto grösser ist bei gleichem pH und Elektrolytgehalt (vgl. oben S. 28) die P_2O_5-Konzentration einer mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösung. Vom pH der Lösung ist wiederum diese Gleichgewichtskonzentration auf die Weise abhängig, dass sie bei den Sesquioxydphosphaten im pH-Bereich von 3 - 4 — bei gewissen Tonmineralen, wie z. B. dem Kaolinit, bei etwas höherem pH (siehe z. B. Burd & Murphy 1939; Murphy 1939; Burd 1948) — am geringsten ist und von hier nach beiden Richtungen hin wächst, während sie bei den »Humusphosphaten» ganz wie beim Hydroxylapatit um so kleiner ist, je höher pH der Lösung ist. Etwa unterhalb pH 5.5 wären diese »Humusphosphate» angeblich nicht mehr existenzfähig. Die »Tonphosphate» verhalten sich zur Reaktion der Lösung im höheren pH-Bereich in grossen Zügen wie die »Humusphosphate» und also

umgekehrt wie die Sesquioxydphosphate, im niederen pH-Bereich aber, wie bereits erwähnt, wie die letzteren. Diese Auffassung wird u. a. durch die Befunde von ALLISON (1943) gestützt.

Die Auffassung CHAMINADES von der Existenz der »Humusphosphate» hat keine allgemeine Anerkennung gefunden. Die Beobachtungen und Versuchsbefunde, auf die er seine Hypothese gründet, könnten vielleicht auch anders erklärt werden, etwa vielleicht durch die von MATTSON u. Mitarb. (1950) festgestellte Einwirkung von Salzzusätzen auf die Verteilung der Phosphationen zwischen der die Bodenteilchen unmittelbar umgebenden sog. Mizellarlösung und der übrigen, eigentlichen Bodenlösung.

Auch die Bindung von Phosphationen an Tonminerale durch Vermittlung von Ca-Ionen wird nicht von allen Forschern für wahrscheinlich gehalten. So handelt es sich z. B. nach WILD (1953) nicht um eine Adsorptionserscheinung, sondern um eine Ausfällung von Phosphationen mit den im Boden vorhandenen austauschfähigen Al-Ionen in Form von basischem Aluminiumphosphat, $Al(OH)_2H_2PO_4$. Die Rolle der Ca-Ionen bestünde dabei lediglich im Eintreiben der Al-Ionen in die Lösung. Findet eine solche Ausfällung tatsächlich statt, so bedeutet es, dass zu denjenigen Faktoren, die die Phosphatkonzentration der Bodenlösung jedenfalls im pH-Bereich von 4—5.5 bestimmen, auch noch die Al-Ionenkonzentration hinzuzufügen ist.

Ist das Löslichkeitsprodukt von $Al(OH)_2H_2PO_4$ bekannt, so lässt sich der höchstmögliche Betrag der Phosphatkonzentration bei jeder beliebigen pH-Stufe und Al-Konzentration berechnen. Letztere wiederum ist höchstens so gross, wie es die Löslichkeit von $Al(OH)_3$ zulässt [1]), oder falls der Boden so sauer ist, dass er überhaupt kein $Al(OH)_3$ enthält, so gross, wie es die Gesetze zwischen den Aktivitäten der im Boden enthaltenen austauschbaren Kationen, darunter auch des Al-Ions, einerseits an den Kationen adsorbierenden Bodenteilchen, anderseits in der Lösung erfordern.

Da das Löslichkeitsprodukt $[Al^{\cdots}]\cdot[OH']^2\cdot[H_2PO_4']$ des Salzes $Al(OH)_2H_2PO_4$ nach WILD (mündl.) etwa 10^{-28} beträgt, wäre schon eine so geringe Al-Ionenkonzentration wie 0.2 mg/l imstande, den P_2O_5-Gehalt der Lösung bei pH 5.5 unter den Wert von 0.1 mg/l, bei pH 5.0 unter 1.0 mg/l und bei pH 4.5 unter 10 mg/l herabzudrücken. Entsprechend hat ein zehnmal so hoher Al-Gehalt, 2.0 mg/l, die gleiche Wirkung schon in einer um eine halbe pH-Einheit saureren Lösung, wonach schon bei pH 5.0 der P_2O_5-Gehalt der Lösung höchstens 0.1 mg/l betragen und bei einer Al-Konzentration von 20 mg/l erst unterhalb pH 4.5 diesen Wert überschreiten könnte. Es ist demnach wahrscheinlich, dass $Al(OH)_2H_2PO_4$ als Regulator der Phosphatkonzentration der Bodenlösung eine wichtige Rolle zumal im

[1]) Aus den Ergebnissen eines vom Verfasser unternommenen Versuchs (TERÄSVUORI 1930, p. 105) lässt sich für das Löslichkeitsprodukt $[Al^{\cdot\cdot\cdot}]\cdot[OH']^3$ des Aluminiumhydroxyds der Wert von etwa 10^{-31} berechnen. Demgemäss könnte $[Al^{\cdot\cdot\cdot}]$ z. B. bei pH 6.0 höchstens 10^{-7}-molar oder 0.0027 mg/l, bei pH 5.5 0.085 mg/l, bei pH 5.0 2.7 mg/l, bei pH 4.5 85 mg/l, usf., sein.

pH-Bereich von 4—5.5 spielt, wo der Hydroxylapatit im allgemeinen im Boden nicht mehr beständig ist.

Bei den nachstehenden Ausführungen wird angenommen, dass im Boden alle obenerwähnten P-Verbindungen vorkommen können. Von diesen wird für den Hydroxylapatit und das basische Al-Phosphat nebst den Humus- und Tonphosphaten der Kürze halber die Gruppenbezeichnung »säurelösliche Phosphate» und für die oben als »Sesquioxydphosphate» bezeichnete Gruppe auch die Benennung »alkalilösliche Phosphate» angewandt.

Enthält der Boden nebeneinander Stoffe dieser verschiedenen Gruppen, so sucht sich die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung (bzw. der Bodenauszüge) einen Wert anzunehmen, der den Anforderungen sämtlicher Beteiligten entspricht. Wird das Gleichgewicht z. B. durch Erhöhen des pH-Wertes gestört, so wird die Lösung in bezug auf die »säurelöslichen» Phosphate übersättigt. Der Überschuss an Phosphationen tritt aus der Lösung aus, teils durch Bindung an Humussäuren und Tonminerale, teils durch Ausfällung in Form von Al-Phosphat oder Hydroxylapatit. Ebenso ergeht es denjenigen Phosphationen, die der Sesquioxydkomplex des Bodens an die Lösung abzugeben gezwungen ist, um seinen P_2O_5-Gehalt den veränderten Verhältnissen, d. h. dem erhöhten pH und der niedrigeren P_2O_5-Konzentration der Lösung entsprechend herabzudrücken. Dadurch führt also eine Erhöhung des pH-Wertes der Lösung schliesslich dazu, dass der P_2O_5-Gehalt des Ton-Humus-Komplexes auf Kosten desjenigen des Sesquioxydphosphats steigt und es dann, wenn auch dann noch Übersättigung in bezug auf Hydroxylapatit oder Al-Phosphat vorliegt, zu deren teilweiser Ausfällung kommt.

Wird wiederum der pH-Wert der Lösung herabgesetzt, so tritt das Entgegengesetzte ein, d. h., aus den »säurelöslichen» Phosphaten löst sich oder spaltet sich P_2O_5 solange in die Lösung ab, bis durch Adsorption der auf diese Weise der Lösung zugeführten Phosphationen an dem Sesquioxydkomplex der P_2O_5-Gehalt des letzteren zu einem Wert angestiegen ist, der den bei diesem neuen pH-Wert von den »säurelöslichen» Phosphaten tolerierten höheren Phosphatkonzentration entspricht.

Solange sich Hydroxylapatit oder $Al(OH)_2H_2PO_4$ im Boden finden, ist im Grunde gerade ihre Löslichkeit derjenige Faktor, der die Gleichgewichtskonzentration der Lösung in bezug auf P_2O_5 bestimmt. Dabei führt die pH-Erniedrigung im allgemeinen [1]) auch zur Erhöhung der P_2O_5-Konzentration der Lösung. Ist aber pH auf einen so niedrigen Wert herabgesunken, dass aller Hydroxylapatit und alles basische Al-Phosphat in Lösung gegangen sind, kann die P_2O_5-Konzentration der Lösung, sofern nicht aus dem Boden jetzt irgendein anderes kristallines Phosphat, z. B. Apatit, gelöst wird, wieder zu sinken beginnen, bis derjenige (gewöhnlich zwischen 3 und

---

[1]) Theoretisch betrachtet, kann die Phosphatkonzentration der Lösung durch die als Folge der pH-Erniedrigung eintretende Steigerung der Ca-Konzentration in manchen Fällen geradezu herabgesetzt werden.

4 gelegene) pH-Wert erreicht worden ist, bei dem die »Dissoziation» des Sesquioxydphosphats des betreffenden Bodens am geringsten ist. In normalen Ackerböden sind derart hohe Aziditäten selten, um so häufiger sind sie dagegen in denjenigen Bodenauszügen anzutreffen, aus deren P_2O_5-Gehalt man bei vielen am häufigsten angewandten bodenanalytischen Verfahren Schlüsse über den P-Düngerbedarf des Bodens zu ziehen versucht.

Betrachten wir nun im Lichte der oben dargestellten Theorie, welche Voraussetzungen für diese Verfahren bestehen, bei den Voraussagen das Richtige zu treffen.

Wird der Boden mit irgendeinem schwach sauren Lösungsmittel, wie etwa Azetatpuffer, Laktatpuffer, Essigsäure oder stark verdünnter Salpetersäure oder überhaupt mit einer Lösung behandelt, die kein stark austauschendes Anion, wie Fluorid, Zitrat oder Oxalat, enthält, so wird von den am Ton-Humus-Komplex des Bodens adsorbierten Phosphationen ein grösserer oder kleinerer Teil in die Lösung abgespaltet, und ebenso lösen sich der im Boden möglicherweise vorhandene Hydroxylapatit und das basische Al-Phosphat zu einem grösseren oder kleineren Teil. Von den auf diese Weise der Lösung zugeführten Phosphationen wird ein Teil an den Sesquioxyden und den Tonmineralen gebunden, und diese Umwandlung des Phosphors aus einer Form in die andere dauert dann solange fort, bis entweder aller Hydroxylapatit und die übrigen »säurelöslichen» Phosphate in Lösung gegangen sind oder der P_2O_5-Gehalt der Sesquioxydphosphate hinreichend gestiegen ist oder die Reaktion durch Trennung der festen Bodensubstanz von der Lösung abgebrochen wird.

Bei herrschendem Gleichgewicht ist die Phosphatkonzentration der Lösung ausser vom Boden u. a. vom Extraktionsverhältnis und vom End-pH des Auszugs abhängig. Ist die Schüttelzeit zum Erlangen des Gleichgewichts nicht lang genug, so kann der Phosphatgehalt des Auszugs kleiner oder grösser als die Gleichgewichtskonzentration sein. So wächst die Phosphatkonzentration der Salpetersäureauszüge hiesiger Böden, jedenfalls bei einem End-pH zwischen 2 und 3, zunächst mit der Schüttelzeit, erreicht (bei Zimmertemperatur) in etwa 3—6 Stunden ihr Maximum und kann danach wieder zu sinken beginnen, auch wenn das End-pH des Auszugs auf konstanter Höhe gehalten wird (siehe Tuorila und Teräsvuori 1933, p. 16). Die Lösung kann also lange in bezug auf P_2O_5 übersättigt sein.

Vom Boden selbst ist die Phosphatkonzentration eines solchen schwach sauren Auszugs nach der obigen Theorie auf die Weise abhängig, dass sie um so höher ist, je gesättigter in bezug auf P_2O_5 der Sesquioxydphosphatkomplex des Bodens ist, nachdem er seinen Teil von dem aus dem Hydroxylapatit und anderen »säurelöslichen» Bestandteilen in die Lösung übergetretenen P_2O_5 gebunden hat. Der Sättigungsgrad dieses Komplexes wiederum hängt seinerseits erstens von seinem Sättigungsgrad vor der

Extraktion und zweitens von seiner Gesamtmenge ab, bestimmt doch diese, wie stark gepuffert der Komplex in bezug auf seinen Sättigungsgrad ist, sowie drittens von der Menge des in der betreffenden pH-Lage mobilisierbaren »säurelöslichen» Phosphats. Die Phosphatkonzentration des Auszugs ist also *ceteris paribus* um so grösser, je gesättigter in bezug auf P_2O_5 der Sesquioxydphosphatkomplex des Bodens ursprünglich ist und je reichlichere Mengen in der betreffenden pH-Lage lösbares »säurelösliches» Phosphat der Boden enthält.

Die Gesamtmenge des erwähnten Komplexes beeinflusst die Phosphatkonzentration des Bodenauszugs von Fall zu Fall verschieden. Ist die aus dem »säurelöslichen» Phosphat mobilisierte P-Menge grösser als die Gesamtmenge des in der Lösung zurückgebliebenen P, so nimmt der P-Gehalt des Sesquioxydphosphatkomplexes zu, und diese Zunahme wirkt sich auf die Phosphatkonzentration der Lösung um so stärker aus, je kleiner die Menge dieses Komplexes ist, denn als um so grösser erweist sich dann die relative Steigerung seines P-Gehalts und Sättigungsgrades.

Das Extraktionsverhältnis wirkt auf die P_2O_5-Konzentration des Bodenauszugs im allgemeinen um so mehr ein, je grösser sein Einfluss auf den P_2O_5-Gehalt des Sesquioxydphosphatkomplexes ist. Je grösser die Menge des anionenumtauschenden Sesquioxydphosphatkomplexes im Vergleich zu derjenigen des in der betreffenden pH-Lage mobilisierbaren »säurelöslichen» Phosphate ist, desto geringer ist der Einfluss des Extraktionsverhältnisses, und umgekehrt. In ein und demselben Boden beeinflusst das Extraktionsverhältnis die P_2O_5-Konzentration des Auszugs um so stärker, je saurer dieser ist oder also je grösser der Teil ist, der von dem im Boden enthaltenen »lösbaren» P_2O_5 in Lösung geht. Diese Frage wird weiter unten (S. 48—49) noch eingehender besprochen.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, kann man bei Böden mit ganz verschiedenem Phosphatzustand und P-Düngerbedarf zu gleichen $P_{2.5}$- oder P_1-Werten kommen. So besagt ein niedriger $P_{2.5}$- oder P_1-Wert nur, dass die zusammengerechnete Menge des im Boden bei der betreffenden pH-Lage (2.5 bzw. 3.7) mobilisierbaren und des am Sesquioxydphosphatkomplex gebundenen P_2O_5 im Vergleich zu der Menge des erwähnten adsorbierenden Komplexes gering ist. Eine hohe P-Zahl dagegen gibt an, dass die in Frage stehende Summe im Vergleich zu der Menge des Sesquioxyds gross ist. Unklar bleibt aber dabei die absolute Grösse aller drei Beteiligten, also z. B. ob etwa die Grösse der P-Zahl durch die Grösse der Menge des »säurelöslichen» oder des Sesquioxyd-P_2O_5 oder beider zugleich oder überhaupt nicht durch diesen Faktor, sondern durch die Kleinheit der Menge des Sesquioxyds verursacht wird. Weiter bleibt wenigstens beim Salpetersäureverfahren Unklarheit darüber bestehen, ein wie grosser Teil des von der Säure mobilisierten Phosphats für die Pflanzen wertlos ist, wie z. B.

das P_2O_5 des Apatits, das sich ja doch in Salpetersäure bei pH 2.5 und einigermassen sogar auch in Laktatpuffer löst (vgl. weiter unten S. 44).

Je mehr der Boden phosphatadsorbierendes Sesquioxyd enthält, desto weniger kann auf Grund der $P_{2.5}$- und P_1-Zahlen über seinen P-Düngerbedarf ausgesagt werden. Und da nun offenbar die Menge dieser aktiven Sesquioxyde in grossen Zügen mit sinkender Azidität des Bodens abnimmt, ist zu erwarten, dass sich das Laktat- und das Salpetersäureverfahren zur Ermittlung des P-Düngerbedarfs bei Böden mit höherem pH erfolgreicher als bei solchen von der Beschaffenheit unseres Versuchsmaterials anwenden lassen, von denen, wie aus den Tabellen 3—5 (S. 11—13) zu ersehen ist, der bei weitem grösste Teil (bei den Sand- und Schluffböden 85 %, bei den Lehmböden über 87 % und bei den Humus- und Torfböden über 98 %) in die pH-Klassen unter 6.00 fallen. Vielleicht haben wir gerade in dem Umstand, dass die Böden in den meisten anderen Ländern durchschnittlich erheblich weniger sauer als bei uns in Finnland sind, die Ursache dessen zu erblicken, dass z. B. das Laktatverfahren, das auf Grund der oben wiedergegebenen Versuchsergebnisse nicht zur Anwendung in hiesigen Verhältnissen empfohlen werden kann, in gewissen anderen Ländern, wie Schweden und Deutschland, eine weite Verbreitung gefunden hat.

2. Über die Fraktionierung der verschiedenen P-Formen des Bodens

Man ist in letzter Zeit offenbar verschiedenerseits zu der Erkenntnis gekommen, dass sich der Phosphordüngerbedarf des Bodens nicht durch eine einzelne Zahl angeben lässt, sondern dass es zu diesem Zweck nötig wird, zu ermitteln, welche Mengen Phosphor verschiedener Formen, insbesondere gerade an Sesquioxyden gebundenen und »säurelöslichen», der Boden enthält. Zum Extrahieren des ersteren oder »austauschbaren» Phosphats aus dem Boden hat man meistens irgendein Alkali, wie NaOH oder K_2CO_3 (siehe z. B. Hockensmith, Gardner und Goodwin 1933; Dean 1938; Burd und Murphy 1939; Gardner und Kelley 1940; Dean und Rubins 1947) oder neutrale NH_4F-Lösung (Dickman und Bray 1941) benutzt. Das »säurelösliche» Phosphat ist entweder durch Extrahieren des seiner »alkalilöslichen» Phosphatfraktion bereits beraubten Bodens mit Säure oder durch Behandlung des Bodens mit saurem Ammoniumfluorid, durch dessen Einwirkung sowohl das austauschbare als auch das »säurelösliche» Phosphat in Lösung gehen, und Abzug der in neutraler NH_4-Lösung löslichen Menge von dem so erhaltenen Wert bestimmt worden.

Ich habe zum Extrahieren des »austauschbaren» Phosphats eine in bezug auf KOH wie auch K_2CO_3 0.1-normale Lösung (Extraktionsverhältnis 4 g/200 ml, Schüttelzeit etwa 6 st) gebraucht. Das K_2CO_3 hat die Aufgabe, die Ausfällung des in Lösung gehenden P_2O_5 in Form von Ca-Phosphat zu

verhindern [1]). Der durch Absetzenlassen geklärte Extrakt wurde mit dem Saugheber in eine andere Flasche übergeführt, die in ihr enthaltenen organischen Bestandteile mit Schwefelsäure auskoaguliert und danach der P_2O_5-Gehalt der auf diese Weise erhaltenen ziemlich farblosen Lösung bestimmt. Weil nach meiner Erfahrung unter solchen Verhältnissen nur etwa 90 % von der Gesamtmenge des austauschbaren Phosphors in Lösung gehen, wurde an dem erhaltenen Wert eine entsprechende Korrektion vorgenommen. Die so gefundene Menge austauschbaren Phosphors, ausgedrückt in mg P_2O_5 je 1 kg Boden, wird im folgenden mit x_o bezeichnet.

Derjenige Teil des im Boden enthaltenen Phosphors, der nicht in Alkali löslich ist, der sich aber durch leichte Säurebehandlung in alkalilösliche Form überführen lässt, wurde auf die Weise bestimmt, dass 2 g Boden zuerst 3 Stunden in 50 ml 0.2-n. H_2SO_4 geschüttelt, 50 ml 0.2-n. KOH und 100 ml einer Lösung, die sowohl in bezug auf KOH als K_2CO_3 0.2-normal war, zugesetzt, wieder geschüttelt und danach wie oben fortgesetzt, d. h. die mit Säure vorbehandelte Bodenprobe einer ähnlichen Alkaliextraktion wie bei der x_o-Bestimmung, jedoch in doppelt so weitem Extraktionsverhältnis, 2 g/200 ml, unterzogen wurde. Wird von dem so erhaltenen Wert, x_t mg/kg, der für x_o abgezogen, so hält man die Menge des in einer derartigen Säure mobilisierbaren P_2O_5, die im folgenden mit x_h bezeichnet wird.

Um zu zeigen, in welcherlei Grössenordnungen sich die obendefinierten Grössen bei hiesigen Ackerböden bewegen, sei hier die Tabelle 17 wiedergegeben, aus der zu ersehen ist, wie sich die hundert ersten von uns auf diese Weise untersuchten Ackerböden in der Grösse ihrer x_o- und x_h-Werte verteilen.

Tabelle 17. Gehalt der Mineralböden an austauschbarem (= x_o) und »säurelöslichem» P_2O_5 (= x_h).

	Fälle (= %) in den untenangegebenen x_o- bzw. x_h-Klassen (mg/kg)													
	0—100	100—200	200—300	300—400	400—500	500—600	600—700	700—800	800—900	900—1000	1000—1200	1200—1500	1500—∞	Zus.
x_o	—	7	14	11	9	7	12	9	8	6	9	4	4	100
x_h	6	10	12	19	13	8	12	7	3	2	2	4	2	100

Nach diesem Material könnte also gesagt werden, dass bei den finnischen bewirtschafteten Mineralböden x_o bei etwa 85 % der Fälle zwischen 200—1 200 mg/kg, bei etwa 70 % zwischen 250—1 000 mg/kg und bei etwa 50 % zwischen 350—950 mg/kg, durchschnittlich bei etwa 650 mg/kg liegt. Ebenso findet man x_h bei etwa 90 % der Fälle zwischen 100—1 200 mg/kg, bei etwa 70 % zwischen 200—800 mg/kg und bei etwa 50 % zwischen 250—650 mg/kg, durchschnittlich bei etwa 500 mg/kg.

[1]) Dean (1938) stellte deswegen vor der Alkalibehandlung eine Extraktion der Bodenprobe mit Natriumazetatlösung her.

Zur Veranschaulichung dieser Zahlen möge angeführt werden, dass bei einem Volumgewicht des Bodens von 1.00 der x-Wert 500 mg/kg einer P_2O_5-Menge von 1 000 kg/ha in 20 cm dicker Schicht, gleichbedeutend mit 5 000 kg 20 % Superphosphat, entspricht.

Der Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 ($= x_0$) und »säurelöslichem» P_2O_5 ($= x_h$) verrät uns aber an sich noch nicht die Phosphatkonzentration der Bodenlösung, die ja doch offenbar, wenigstens in sauren Böden, den eigentlichen primären Wachstumsfaktor darstellt. In neutralen und alkalischen Böden, in denen die Ca-Salze der Phosphorsäure oder die säurelöslichen Adsorptionsverbindungen die hauptsächlichste P-Quelle der Pflanzen bilden, dürfte es vom Standpunkt der Phosphorversorgung der Pflanzen am wichtigsten sein, dass der Boden genügende Mengen solchen Phosphats enthält, das von den Pflanzen mit Hilfe der von den Wurzeln ausgeschiedenen Säuren in Lösung gebracht werden kann. In diesen Böden spielt also die Phosphatkonzentration der Bodenlösung selbst nicht eine so wichtige Rolle wie in den sauren Böden, auf die sich die nachstehenden Auseinandersetzungen beziehen.

3. »Austauschbares» P_2O_5 und Phosphatkonzentration der Bodenlösung

Wenn also die Phosphatkonzentration der Bodenlösung, wie es nach der oben dargestellten Theorie in sauren Böden der Fall ist, in erster Linie vom P_2O_5-Gehalt des Sesquioxydphosphatkomplexes des Bodens oder also von dessen Sättigungsgrad in bezug auf P_2O_5 abhängt, müssen wir, um die Phosphatkonzentration der Bodenlösung zu erfahren, entweder diesen Sättigungsgrad sowie die Gesetze zwischen ihm und der Phosphatkonzentration der Bodenlösung kennen oder sonst andere Wege einschlagen.

Unter dem Sättigungsgrad des Bodens in bezug auf P_2O_5 versteht man im allgemeinen die Prozentzahl, die angibt, wieviel das im Boden jeweils vorhandene austauschbare P_2O_5 von dessen Menge bei Vollsättigung ausmacht. Diese Menge ist indessen ein recht vager Begriff, da sie ganz darauf beruht, wie stark die Phosphatlösung ist, mit der ein als 100prozentig gesättigt anzusehender Boden im Gleichgewicht steht. Im allgemeinen benutzt man zur Sättigung des Bodens ziemlich starke Phosphatlösungen, z. B. eine ⅓-molare $NH_4H_2PO_4$-Lösung bei pH 4.0 (z. B. Piper 1947, p. 192) oder eine 0.5-molare NaH_2PO_4-Lösung bei pH 5.7 (Dean und Rubins 1947). Jene enthält an P_2O_5 etwa 23 700 mg/l, diese 35 500 mg/l, also zehntausendemal soviel wie eine gewöhnliche Bodenlösung, deren P_2O_5-Gehalt selten 3 mg/l überschreitet und oft sogar weniger als 0.1 mg/l beträgt (siehe z. B. v. Wrangell 1926; v. Wrangell und Haase 1926; v. Wrangell und Meyer 1926). Dies bedeutet, dass x_0 bei einem gewöhnlichen Boden nur einige Prozente von seinem Wert z. B. in einem mit einer 0.5-molaren Phos-

phatlösung im Gleichgewicht stehenden Boden ausmacht, sofern die weiter unten dargestellte Gleichung (1) auch noch bei so starken Lösungen gilt.

Diese geringe Höhe des Sättigungsgrades wäre nun freilich an und für sich nicht so sehr gefährlich, wenn bei verschiedenen Böden einem bestimmten Sättigungsprozent stets eine bestimmte Phosphatkonzentration in der Lösung entspräche. So verhält es sich aber nicht, wie daraus zu schliessen ist, dass in der obengenannten Gleichung (1) der Wert des Exponenten n von Boden zu Boden einigermassen variiert. Und auch eine geringe Schwankung bedeutet viel in Fällen, wo die betreffenden Punkte, d. h. die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung und die »Sättigungskonzentration», so weit voneinander entfernt liegen.

Der Wahrheit näher kommt man offenbar mit Hilfe eines anderen Verfahrens, das sich auf folgende zwei Beobachtungen gründet.

1. Werden dem Boden — dies betrifft jedenfalls die sauren Mineralböden, auf die das Verfahren vorläufig angewandt worden ist — kleine Mengen Phosphat zugeführt, so wird derjenige Teil dieses Phosphats, der nicht in Lösung bleibt, wenigstens zum grössten Teil in austauschbarer, »alkalilöslicher» Form im Boden gebunden.

2. Werden dem Boden verschieden grosse Mengen Phosphat zugeführt und wird zugleich dafür gesorgt, dass sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Boden einstellt, so wird stets eine solche Menge P_2O_5 im Boden gebunden, dass zwischen der Restkonzentration y der Lösung (z. B. mg P_2O_5 im Liter) und dem (neuen) Gehalt x des Bodens an P_2O_5 (z. B. mg P_2O_5 im Kilogramm) die Adsorptionsgleichung von Freundlich gilt [1])

$$x = \alpha \cdot y^{\frac{1}{n}} \quad \text{oder} \quad y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^n \tag{1}$$

oder logarithmiert:

$$\log y = n \cdot \log x - n \cdot \log \alpha. \tag{1a}$$

Die Grössen n und α sind Konstanten. Der Winkelkoeffizient n der die Gleichung (1a) darstellenden Geraden variiert nach meinen Untersuchungen — Wiedergabe von Zahlenmaterial dürfte sich im vorliegenden Zusammenhang erübrigen — bei verschiedenen Böden meistens beiderseits des Wertes 3, obschon bisweilen auch höhere Werte, sogar über 4, vorkommen. Dagegen kann die Konstante α, die, wie aus der Gleichung hervorgeht, denjenigen x-Wert angibt, den der Boden aufweist, wenn $y = 1.0$ (oder

[1]) Die Beobachtung, dass die Adsorptionsisotherme Freundlichs in bezug auf die Phosphatbindung im Boden Geltung hat, wurde schon von Russell und Prescott (1916) gemacht. Auch einige andere Forscher haben dasselbe festgestellt (z. B. Salonen 1941, p. 62); meiner Auffassung nach ist aber aus dieser Beobachtung nicht grösstmöglicher Nutzen für die Klärung des Phosphorzustands des Bodens gezogen worden.

$\log y = 0$), von Fall zu Fall sogar sehr verschieden gross sein. Sie ist im allgemeinen um so grösser, je grösser das Phosphatbindungsvermögen des Bodens ist, und sie lässt sich geradezu als Indikator für das sonst schwierig definier- und bestimmbare Phosphatbindungsvermögen des Bodens ansprechen.

Ist α dem Phosphatbindungsvermögen des Bodens annähernd proportional, so ist das Verhältnis $\frac{x}{\alpha}$ in gleicher Weise proportional dem Sättigungsgrad des Bodens an P_2O_5. Bezeichnen wir dieses Verhältnis $\frac{x}{\alpha}$ z. B. als »relativen Phosphatgehalt» des Bodens, so wäre gemäss Gleichung (1) die P_2O_5-Konzentration (mg/l) einer mit dem Boden im Gleichgewicht stehenden Lösung gleich dem »relativen Phosphatgehalt» der im System befindlichen festen Phase, erhoben in die Potenz n. Hiervon wird noch weiter unten (S. 46) die Rede sein.

Um die Phosphatkonzentration der Bodenlösung berechnen zu können, brauchen wir also nur die Menge des im Boden enthaltenen austauschbaren P_2O_5 ($= x_0$) sowie zwei Punkte (x_1, y_1) und (x_2, y_2) auf der Geraden $\log y = n \cdot \log x - n \cdot \log \alpha$ zu bestimmen. Zieht man die durch diese Punkte verlaufende Gerade, so kann man daran den dem Wert von $\log x_0$ entsprechenden $\log y$-Wert, $\log y_0$, ablesen, dessen Numerus y_0 gerade die gesuchte P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung ist. Natürlich lässt sich y_0 auch ohne Zeichnen unmittelbar berechnen aus der Gleichung

$$\log y_0 = \log y_1 - n \cdot (\log x_1 - \log x_0), \qquad \text{worin} \qquad n = \frac{\log y_2 - \log y_1}{\log x_2 - \log x_1}.$$

Auch der Wert von $\log \alpha$ lässt sich an derselben Geraden ablesen, ist doch, wie gesagt, α der dem y-Wert 1.0 entsprechende Wert von x. Er kann auch berechnet werden, indem man die betreffenden Werte von x und y in die Gleichung

$$\log \alpha = \frac{\log x_1 \cdot \log y_2 - \log x_2 \cdot \log y_1}{\log y_2 - \log y_1} \qquad \text{einsetzt.}$$

Ich habe mich zur Bestimmung von y_1 und y_2 einer Verfahrensweise bedient, bei der zwei Bodenproben von je 10 g an zwei aufeinanderfolgenden Tagen eine Stunde lang unter dem Rückflusskühler — einem 50 cm langen Glasrohr mit 5 mm Durchmesser — in je einem Kjeldahlkolben von 250 ml in 100 ml 0.0005- bzw. 0.005-molarer KH_2PO_4-Lösung gekocht und danach die P_2O_5-Konzentrationen ($= y_1$ und y_2) der bis zur Klare filtrierten Auszüge gemessen wurden. Es wurde angenommen, dass $x_1 = x_0 + 355 - 10\, y_1$ mg/kg und $x_2 = x_0 + 3550 - 10\, y_2$ mg/kg.

Auch diese Verfahrensweise erfordert einen so beträchtlichen Arbeitsaufwand, dass sie bei Massenuntersuchungen wohl schwerlich in Frage kommen dürfte. Wir haben in jüngster Zeit erfolgreich mit einer neuen Art der Bestimmung von y_0 experimentiert, bei der sich die gesamte er-

forderliche Arbeit lediglich auf die P_2O_5-Bestimmung beschränkt, da der zu untersuchende Bodenauszug für andere Zwecke, und zwar zur Klärung der Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Kationen der Bodenlösung, hergestellt worden ist.

In unserer Abteilung ist nämlich eine Untersuchung eingeleitet worden, die den Zweck hat, einerseits die chemische Zusammensetzung der Bodenlösung in den landwirtschaftlich genutzten Böden Finnlands und anderseits die Ansprüche der Kulturpflanzen in bezug auf diese Zusammensetzung klarzulegen. Die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Kationen der Bodenlösung lassen sich ermitteln, indem man den Boden mit einer »künstlichen Bodenlösung» behandelt, d. h. mit einem Gemisch von Salzlösungen, in dem die Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen in ungefähr gleichen Konzentrationsanteilen wie in der natürlichen Bodenlösung vorkommen, und indem man untersucht, nach welcher Richtung hin diese Anteile durch Einwirkung des Bodens verändert werden. Gewiss gleicht der Boden diese Verhältnisse den in der Bodenlösung selbst waltenden Verhältnissen immer mehr an. Durch zweitmalige Extraktion mit einer Lösung, in der die Konzentrationen der verschiedenen Kationen so gewählt sind, dass sie jetzt durch den Boden nach der entgegengesetzten Richtung hin verändert werden, kann aus den Analysenergebnissen durch graphische Extrapolation berechnet werden, welcherlei Konzentrationsverhältnisse durch Einwirkung des Bodens nicht verändert werden. Diese Verhältnisse herrschen offenbar auch in der Bodenlösung dann, wenn ihre Totalkonzentration dieselbe ist. (Bei Veränderung der Totalkonzentration verändern sich gemäss dem Donnanschen Gesetz auch die relativen Konzentrationen der ein- und zweiwertigen Ionen.) Wir haben hinsichtlich ihrer Totalkonzentration 10-millinormale Extraktionslösungen und bei Mineralböden das Extraktionsverhältnis 1 : 2.5, bei Torfböden 1 : 5, benutzt.

Nun hat es sich gezeigt, dass die P_2O_5-Konzentration derartiger Auszüge schon binnen einer ziemlich kurzen Behandlungszeit (4 Stunden Schütteln, danach Stehen über Nacht) ihren Gleichgewichtswert erlangt, wie daraus zu schliessen ist, dass dieser Wert innerhalb der Messungsfehler derselbe ist, ob man eine phosphatfreie Extraktionslösung oder eine solche anwendet, die von vornherein sogar (etwas) mehr als die dieser Gleichgewichtskonzentration entsprechende Menge Phosphat enthält. Man hat also alle Ursache anzunehmen, dass diese Konzentration der Phosphatkonzentration, die unter jenen Bedingungen in der Bodenlösung des betreffenden Bodens herrscht, gleich ist, und weil diese Bedingungen wenigstens in den Konzentrationen der Kationen — die H-Ionen miteinberechnet — denen in der Natur entsprechen, lässt sich der so gemessene P_2O_5-Wert mit gutem Grunde als der wahrscheinliche P_2O_5-Gehalt der betreffenden Bodenlösung und als eine für den Boden kennzeichnende Grösse bewerten.

Eine Nebeneinanderstellung der nach dieser »neuen» und der oben (S. 39) beschriebenen »alten» Verfahrensweise erhaltenen y_0-Werte erwies, dass im letzteren Falle die Werte im allgemeinen einigermassen, bisweilen sogar beträchtlich höher ausfielen, auch wenn man das verschiedene pH der Auszüge berücksichtigt [1]). Die Ursache dazu liegt möglicherweise zum Teil in dem verschiedenen Elektrolytgehalt der Auszüge, zur Hauptsache wohl jedoch darin, dass die bei dem alten Verfahren benutzten ziemlich grossen P_2O_5-Zusätze (355 bzw. 3 550 mg/kg) trotz des Kochens nicht dazu kommen, in dem vom Gleichgewicht vorausgesetzten Betrag gebunden zu werden. Das neue Verfahren ist dem alten auch darin überlegen, dass es dabei leichter ist, klare Filtrate zu erhalten. Sein einziger Nachteil sind die geringen P_2O_5-Konzentrationen, oft unter 0.1 mg/l (siehe S. 37), deren genaue Ermittlung ein sehr sorgfältiges Arbeiten erfordert.

Wird nun y ausschliesslich nach diesem »Bodenlösungsverfahren» bestimmt, so erhält man für α keinen genauen Wert. Einen Näherungswert erhält man jedoch aus den Grössen y_0 und x_0, indem man in der Gleichung $y_0 = \left(\frac{x_0}{\alpha}\right)^n$ die Zahl n z. B. gleich 3.0 setzt. Je näher y_0 dem Wert 1.0 und der richtige n-Wert der Zahl 3.0 liegt, ein desto geringerer Fehler wird dem Wert von α anhaften.

Diese drei Grössen: die Menge des austauschbaren P_2O_5 im Boden ($= x_0$), die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung ($= y_0$) und die das Phosphatbindungsvermögen des Bodens ausdrückende Konstante α, liefern uns m. E. zusammen ein weit klareres Bild vom Phosphatzustand des Bodens als jegliche einzelne Zahl, die die Menge oder die Konzentration des in einem bestimmten Lösungsmittel löslichen P_2O_5 angibt. Die Grösse y_0 bezeichnet den Leichtigkeitsgrad der Phosphatversorgung der Pflanzen zur Zeit der Probenahme, x_0 wiederum den Stabilitätsgrad von y_0. Ist y_0 zu niedrig, so leiden die Pflanzen an Phosphathunger, so hoch x_0 auch sein mag. Anderseits ist aber auch ein hoher y_0-Wert nicht lange zum Nutzen, wenn er vom Boden nicht dauernd aufrechterhalten werden kann, und dies wiederum ist abhängig von der Grösse des x_0-Wertes.

Je kleiner x_0 ist, desto schwächer gepuffert ist die Bodenlösung in bezug auf ihre Phosphatkonzentration und desto leichter wird letztere durch die Phosphataufnahme der Pflanzen herabgesetzt, anderseits aber nimmt sie um so mehr auch schon bei geringer P-Gabe zu. Hierbei ist besonders zu unterstreichen, dass es sich um eine relative und nicht um eine absolute Zunahme handelt.

[1]) Nach meinen (allerdings vorläufig spärlichen) Untersuchungen scheint die P_2O_5-Konzentration y einer mit dem Boden im Gleichgewicht stehenden Lösung, wenigstens im pH-Bereich von 4—6, sofern die Menge x des im Boden noch rückständigen austauschbaren P_2O_5 auf diese oder jene Weise in konstanter Höhe gehalten wird, vom pH der Lösung derart abhängig zu sein, dass bei pH-Erhöhung um Δ pH log y um $0.5 \times \Delta$ pH steigt, was bedeutet, dass (im pH-Bereich 4—6) die P_2O_5-Konzentration der fraglichen Gleichgewichtslösung der Quadratwurzel ihrer OH′-Konzentration direkt proportional ist.

Zur Veranschaulichung des Gesagten sei hier Abb. 9 wiedergegeben, in der die Abhängigkeit der Grösse y von der Grösse x bei verschiedenen, nämlich bei solchen Böden graphisch dargestellt ist, bei denen α in der Gleichung $y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^n$ gleich 100, 200, 300, 400 · · · · 1 000 mg/kg, gesetzt ist. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass $n = 3.0$.

Wie zu erkennen, bewirkt die Erhöhung von x um einen bestimmten absoluten Betrag eine um so grössere relative Steigerung von y, je kleiner x oder also je grösser sein relativer Anstieg ist. Die absolute Zunahme von y ist *ceteris paribus* natürlich um so kräftiger, je höher sein Ausgangswert ist.

Werden z. B. einem Boden, der 250 mg/l od. 500 kg/ha austauschbares P_2O_5 enthält, in eine 20 cm starke Schicht 50 kg P_2O_5 (= 250 kg Superphosphat) je Hektar beigemengt, so steigt x_0 um 10 % oder auf seinen 1.10-fachen Wert, woraus sich ergibt, dass gemäss der Gleichung (1) die P_2O_5-Konzentration y_0 der Bodenlösung auf ihren 1.10^nfachen Wert erhöht wird. Ist, wie in Abb. 9 vorausgesetzt, der Exponent n gleich 3.0, so ist der Anstieg von y ein $1.10^3 = 1.33$facher. Beträgt x_0 im Boden ursprünglich 1 000 mg/l od. 2 000 kg/ha, so wird es durch dieselbe P-Düngung nur um 2.5 % oder auf das 1.025fache und demgemäss y_0 nur auf das $1.025^3 = 1.08$fache erhöht. Ist y_0 vor der P-Düngung beispielweise nur 0.2 mg/l,

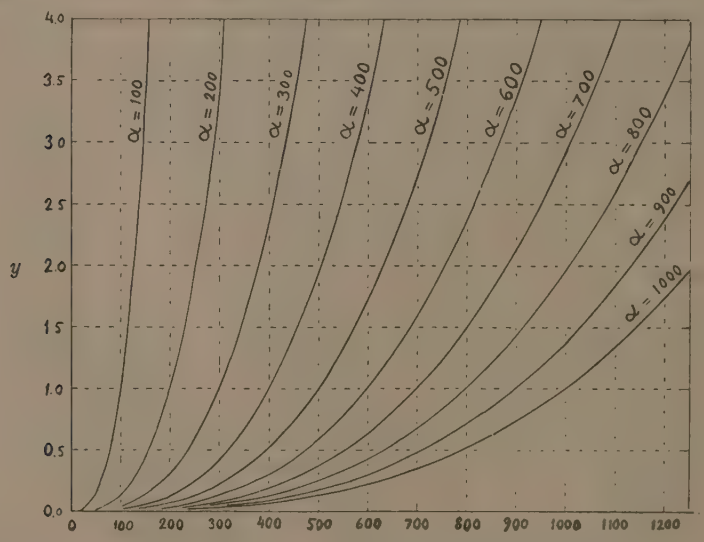

Abb. 9. Abhängigkeit der P_2O_5-Konzentration (= y mg/l) der Lösung vom Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 (= x mg/kg) bei verschiedenen Böden, wenn $y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^3$.

so nimmt sein Wert in den Fällen unseres Beispiels um 0.066 bzw. 0.016 mg je Liter zu, ist sein Ausgangswert 2.0 mg/l, so beträgt die entsprechende Steigerung bei derselben P-Düngung 0.66 bzw. 0.16 mg je Liter.

Theoretisch hätte man also besonders dann eine beträchtliche ertragsteigernde Wirkung der P-Düngung zu erwarten, wenn x_0 niedrig, aber y_0 nicht sehr niedrig ist.

In Böden mit hohem x_0 ist die Bodenlösung in bezug auf die Phosphatkonzentration stark gepuffert, weshalb geringe P-Gaben im allgemeinen nicht zur Erhöhung letzterer führen und darum auch nicht ertragsteigernd wirken. Ist dabei auch y_0 hoch, so ist der Boden vorläufig auch gar nicht P-düngerbedürftig. Ist dagegen der Wert von y_0 gering, so ist entweder eine so starke P-Düngung nötig, dass ein hinreichender y_0-Standard erreicht wird, oder es sind die reichlichen adsorptiv gebundenen Phosphatvorräte des Bodens durch Kalkung zu mobilisieren, oder man hat beide Massnahmen zugleich zu ergreifen.

Obige Darstellung ist stark vereinfacht, ist doch in ihr überhaupt keine Rücksicht darauf genommen worden, dass in der Natur die Phosphatkonzentration der Bodenlösung selbst an einander ganz nahe gelegenen Punkten sehr verschiedene Werte aufweisen kann, und zwar teils wegen der Heterogenität des Bodens, teils wiederum wegen der Langsamkeit in der Herstellung des Gleichgewichts. Die Bodenlösung kann an manchen Stellen vielleicht sogar lange Zeiten hindurch in bezug auf Phosphat übersättigt, an anderen Stellen wieder untersättigt sein. Auf diese Erscheinung gründet sich u. a. die bei gewissen Böden grössere Vorteilhaftigkeit von gekörntem Superphosphat gegenüber dem gewöhnlichen, feinpulverigen, ein Sachverhalt, den viele amerikanischen Forscher schon vor ein paar Jahrzehnten erkannt und auf den in Schweden insbesondere Franck (1937) sowie Torstensson und Eriksson (1938) hingewiesen haben.

4. »Säurelösliches» P_2O_5 des Bodens

Die obigen Überlegungen beziehen sich, wie erwähnt, ausschliesslich auf saure Böden, in denen das adsorptiv gebundene Phosphat als P-Quelle der Pflanzen die Hauptrolle spielt. Je höher der pH-Wert des Bodens ist, eine desto grössere Bedeutung erhält das »säurelösliche» Phosphat [1]). Nach Tabelle 17 (S. 36), die ausschliesslich saure Mineralböden betrifft, enthielten auch diese Böden durchschnittlich fast ebensoviel »säurelösliches» wie alkalilösliches Phosphat. Nun ist aber in Betracht zu ziehen, dass in den Wert

[1]) Wenn im vorliegenden Aufsatz von »säurelöslichem» Phosphat in Anführungszeichen gesprochen wird, sind damit solche in alkalischen Lösungen unlösliche Phosphate gemeint, deren P_2O_5 durch die jeweilige Säurebehandlung in alkalilösliche Form überführt wird. Dies ist etwas ganz anderes als die in dem betreffenden Säureauszug enthaltene P_2O_5-Menge, denn je nach der Azidität, dem Extraktionsverhältnis u. dgl. kann der Auszug auch alkalilösliches P_2O_5 oder aber auch nur einen Teil des von der Säure in Lösung gebrachten säurelöslichen P_2O_5 enthalten, weil der andere Teil in alkalilösliche Form adsorbiert wurde.

x_h des nach unserer Verfahrensweise bestimmten »säurelöslichen» P_2O_5 auch ein erheblicher Anteil für die Pflanzen wertloses, wie etwa aus Apatit gelöstes P_2O_5 eingeht. Etwas Apatit löst sich nämlich schon in einer so schwach sauren Lösung wie Laktatpuffer. In einem von unseren Versuchen mit Apatitmehl und Laktatpuffer wurden vom P_2O_5 des ersteren bei einem Extraktionsverhältnis von 1 : 100 in zwei Stunden 7.8 mg/l und bei einem Extraktionsverhältnis von 1 : 25 in derselben Zeit 12.0 mg/l gelöst; End-pH 3.89 bzw. 4.10. Auch dem Boden beigemischt — wenigstens in so grossen Gaben, wie in unseren Versuchen, 1 g Apatit in 5 g Boden — wirkt das Apatitmehl deutlich erhöhend auf die »Laktatzahl». Dasselbe haben auch Behr und Thilo (1953) gefunden.

Ein wie grosser Teil vom »säurelöslichen» Phosphat des Bodens beim Extrahieren der Bodenprobe mit Laktatpuffer oder Salpetersäurelösung in alkalilösliche Form übergeht, lässt sich am besten ermitteln, wenn man die Menge des nach dieser Extraktion im Boden vorhandenen alkalilöslichen P_2O_5 bestimmt. Wir unterzogen einige Böden verschiedenen Typs einer solchen Prüfung. Der Laktat- bzw. Salpetersäureauszug wurde durch Absaugen vom Boden getrennt, der Rest der Flüssigkeit mit 60 %igem und absolutem Äthanol ausgespült und aus dem so behandelten Boden x_0 in üblicher Weise bestimmt. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 18. Mobilisierung von »säurelöslichem» P_2O_5 bei den P_2O_5-Bestimmungen nach dem Azetat-, Laktat- und Salpetersäureverfahren.

	Bodenprobe	K 334	J 1050	H 1449	I 63	I 2354
	Bodenart	Sand	Feinsand	Lehm	Schluff	Feinsand
	Volumgewicht	1.23	1.34	1.10	1.31	0.96
	pH (H_2O)	6.63	6.42	5.71	5.24	4.47
	x_0 (»alkalilösliches» P_2O_5) mg/kg	270	105	584	296	409
	x_h (»säurelösliches» P_2O_5) »	656	664	500	634	680
Extraktion mit Azetat im Verhältnis 1 : 10	pH des Auszugs	4.59	4.60	4.60	4.60	4.60
	P_2O_5 gelöst mg/l	9.66	3.09	1.05	1.78	1.63
	» » mg/kg	97	31	11	18	16
	x_0 übrig im Boden »	(330)	(87)	(573)	(285)	(393)
	»Säurelösliches» P_2O_5 mobilisiert »	**157**	**13**	**0**	**7**	**0**
Extraktion mit Laktat im Verhältnis 1 : 50	pH des Auszugs	3.91	3.90	3.85	3.81	3.78
	P_2O_5 gelöst mg/l	5.55	0.95	0.63	0.80	0.74
	» » mg/kg	277	47	31	40	37
	x_0 übrig im Boden »	225	86	562	304	372
	»Säurelösliches» P_2O_5 mobilisiert »	**232**	**28**	**9**	**48**	**0**
Extraktion mit HNO_3 im Verhältnis 1 : 25	pH des Auszugs	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
	P_2O_5 gelöst mg/l	12.4	12.6	2.47	9.9	2.8
	» » mg/kg	310	315	62	247	70
	x_0 übrig im Boden »	327	147	745	551	558
	»Säurelösliches» P_2O_5 mobilisiert »	**367**	**347**	**223**	**502**	**219**

Wie ersichtlich, sind vom »säurelöslichen» P_2O_5 der Probe K 334 nicht minder als 233 mg/kg durch Einwirkung des Laktatpuffers in alkalilösliche Form überführt worden, bei den übrigen Proben dagegen nur 0—48 mg/kg. Auch die diesbezügliche Wirkung des Azetatpuffers — sie wurde freilich nicht durch direkte Messung, sondern durch Interpolation aus den Werten für die Laktat- und Wasserauszüge bestimmt — ist bei der erwähnten Probe K 334 eine beträchtliche, 157 mg/kg, bei den anderen nur 0—13 mg/kg. Von dem bei pH 2.50 durch Salpetersäure mobilisierten P_2O_5 sind bei der Probe K 334 nahezu zwei Drittel schon mit Laktatpuffer mobilisierbar, bei den übrigen Proben unter 10 %.

Die Wirkung der Säurebehandlung auf die Mobilisierung des »säurelöslichen» P_2O_5 bei einigen Bodenproben, u. a. den in Tabelle 18 aufgeführten, wurde auch auf die Weise untersucht, dass man Boden unter dem Rückflusskühler zwei Stunden lang in verschieden starken (0—0.025-n.) H_2SO_4-Lösungen kochte. Aus Kurven mit pH nach Säurebehandlung als Abszisse und dem entsprechenden x_0 als Ordinate kann abgelesen werden, wieviel x_0 gestiegen ist oder also wieviel »säurelösliches» P_2O_5 in jeder pH-Stufe in alkalilösliche Form überführt worden ist. Es zeigte sich, dass in einigen Böden, z. B. H 1449 und I 2354, diese Mobilisierung erst unterhalb pH 4, in einigen, z. B. J 1050, schon etwas unterhalb pH 5, aber bei der Probe K 334 schon in der Nähe von pH 6 einsetzte. Die auf die Proben K 334, H 1449 und I 63 bezüglichen Kurven standen recht gut mit den in Tabelle 18 dargestellten Resultaten im Einklang, aus den Proben J 1050 und I 2354 ist aber durch Laktatpuffer und Salpetersäure bedeutend weniger »säurelösliches» P_2O_5 als durch kochende Schwefelsäure bei gleichem pH mobilisiert worden. Möglicherweise beruht dies auf einer Mineralisierung des organisch gebundenen Phosphors beim Kochen in saurer Lösung. Dass derartiges eintreffen kann, ist festgestellt worden (siehe z. B. Kaila 1948, p. 20).

Es ist recht wahrscheinlich, dass die Pflanzen jedenfalls nicht in nennenswertem Masse denjenigen Teil des »säurelöslichen» P_2O_5 aus dem Boden zu lösen imstande sind, auf den auch der Laktatpuffer nicht einzuwirken vermag. Verhält es sich so, so dürfte bei der Bestimmung der pflanzenaufnehmbaren Fraktion im »säurelöslichen» P_2O_5 des Bodens dieser auf jeden Fall nicht mit einer viel saureren Lösung behandelt werden, als es der Laktatpuffer ist. So lässt sich aus dem von uns bisher angewandten Verfahren zur Bestimmung des »säurelöslichen» P_2O_5 des Bodens (Vorbehandlung der Probe durch dreistündiges Schütteln in 0.2-n. H_2SO_4-Lösung) sowie demjenigen von Bray und Kurtz (1945) (Behandlung mit 0.1-n. HCl und danach mit Ammoniumfluorid) keine rechte Auffassung von dem Gehalt des Bodens an pflanzenaufnehmbarem »säurelöslichem» P_2O_5 gewinnen.

5. Was lässt sich aus dem P_2O_5-Gehalt der Säureauszüge des Bodens schliessen?

Aus Obigem dürfte hervorgegangen sein, dass die P_2O_5-Konzentration der sauren Bodenauszüge, ausser von deren pH (und dem Salzgehalt), zur Hauptsache von dem Sättigungsgrad der Basoide des Bodens in bezug auf Phosphat nach geschehener Säurebehandlung abhängig ist. Dieser Sättigungsgrad lässt sich auf verschiedene Weise bestimmen. Wie oben (S. 37) erwähnt, ist damit im allgemeinen der aktuelle Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 gemeint, ausgedrückt in Prozent vom entsprechenden Gehalt bei Vollsättigung oder also vom Phosphatbindungsvermögen des Bodens. (Gerade dieser Totalgehalt ist ja unter dem Phosphatbindungsvermögen des Bodens zu verstehen und nicht etwa die Phosphatmenge, die der Boden zu der schon vorhandenen aufzunehmen vermag.)

Vielleicht wäre es zweckmässiger, statt des Sättigungsgrades eine andere Grösse zu benutzen — wir könnten sie etwa den »relativen Phosphatgehalt» nennen —, mit der das Verhältnis der im Boden enthaltenen Menge an austauschbarem P_2O_5 zu derjenigen P_2O_5-Menge gemeint ist, die der Boden in austauschbarer Form enthält, wenn er mit einer solchen Lösung (in ihrem pH-Wert und Salzgehalt bestimmter Art) im Gleichgewicht steht, deren Phosphatkonzentration irgendeinen vereinbarten k l e i n e n Wert, z. B. 1 mg P_2O_5 je Liter, aufweist. In der Gleichung (1) $y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^n$ bedeutet das Verhältnis $\frac{x}{\alpha}$ gerade diesen »relativen Phosphatgehalt». (Die Konstante α, die also gewissermassen das Phosphatbindungsvermögen des Bodens widerspiegelt, verdient m. A. n. unter die allgemein zu bestimmenden Grössen aufgenommen zu werden.)

Wenn im folgenden vom Sättigungsgrad des Bodens in bezug auf Phosphat gesprochen wird, so ist darunter ganz allgemein nur irgendein »relativer» Gehalt an austauschbarem Phosphat zu verstehen, ohne genauer darauf Bezug zu nehmen, wie er bestimmt worden ist.

Die Antwort auf unsere Frage, was aus dem P_2O_5-Gehalt der Säureauszüge des Bodens geschlossen werden kann, ergibt sich wohl am besten, wenn wir es im Lichte der Gleichung (1) betrachten.

Wir gebrauchen folgende Bezeichnungen:

x = Gehalt der in dem System von Boden und Lösung befindlichen festen Phase an austauschbarem P_2O_5 (mg/kg).

y = die diesem entsprechende P_2O_5-Konzentration der Lösung (mg/l).

x_0 = Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 vor jedweder Behandlung (mg/kg).

y_0 = die diesem entsprechende P_2O_5-Konzentration der Lösung (mg/l).

α = der dem y-Wert 1 mg/l entsprechende Wert von x (mg/kg).
d = diejenige P_2O_5-Menge, die in 1 kg Boden bei der betr. Säurebehandlung aus »säurelöslicher» in »alkalilösliche» Form übergeht, d. h. »mobilisiert» wird (mg).
p = das Extraktionsverhältnis, d. h. die Menge (l) der je kg Boden verbrauchten Lösung.

Es handelt sich nun darum, in welcher Weise der Wert von y von den anderen Grössen und diese wiederum von der Azidität des Auszugs sowie vom Extraktionsverhältnis abhängen. Diese Frage wurde schon oben (S. 33—34) besprochen, gewissermassen jedoch nur qualitativ.

Wenn das bei der Säurebehandlung mobilisierte P_2O_5 ($= d$) ausschliesslich zur Vergrösserung von x und y aufgebraucht wird, ist nach der Säurebehandlung $x = x_0 + d - p \cdot y$. Trägt man diesen x-Wert in die Gleichung $y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^n$ ein, so ergibt sich nach der Säurebehandlung

$$y = \left(\frac{x_0 + d - p \cdot y}{\alpha}\right)^n. \qquad (2)$$

Bevor wir uns dieser Gleichung eingehender zuwenden, sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Reaktion der Lösung den Wert von y auf mancherlei Weise beeinflusst. Der Umstand, dass y bei zunehmender Azidität des Auszugs steigt, rührt von der durch die erhöhte Azidität verursachten gesteigerten Mobilisierung des »säurelöslichen» Phosphats und dem daraus folgenden Anstieg von x her. Fände keine derartige Mobilisierung statt, so würde y vielmehr bei zunehmender Azidität des Auszugs sinken (vgl. die Fussnote S. 41). Und auch in dem Fall, dass der Boden »säurelösliches» Phosphat enthält, dessen Mobilisierung bei abnehmendem pH zu einer Vergrösserung von x führt, bleibt diese den y-Wert erhöhende Wirkung der Steigerung von x geringer als in dem Falle, dass jene Steigerung ohne pH-Erniedrigung hervorgerufen worden wäre.

Ist die Extraktionslösung so sauer, dass sie geradezu zersetzend auf den adsorbierenden Sesquioxydkomplex selbst einwirkt, so ist die Grösse α in der Gleichung (2) nicht mehr konstant, sondern sinkt mit abnehmendem Adsorptionsvermögen des erwähnten Komplexes, so dass y entsprechend steigt. Wenn α wie oben als derjenige x-Wert definiert wird, der sich im Gleichgewicht mit dem y-Wert 1 mg/l befindet, so ist sein Wert auch in schwächer sauren Lösungen, in denen ein Zerfall des Sesquioxydkomplexes nicht stattfindet, vom pH der Lösung abhängig, denn der Wert von x ist ja gleichfalls pH-abhängig.

Bei Gebrauch der Gleichung (2) hat man sich also stets daran zu erinnern, dass die Reaktion der Lösung ausser auf den Wert von d auch auf den von α und auch auf diesem Wege auf den Wert von y einwirkt.

Betrachten wir nun im Lichte der Gleichung (2) die Abhängigkeit der Phosphatkonzentration der Säureauszüge des Bodens von der Azidität des Auszugs und dem Extraktionsverhältnis, so ergibt sich folgendes.

Je höher das pH des Auszugs ist, ein desto kleinerer Teil des im Boden enthaltenen säurelöslichen Phosphats wird mobilisiert und desto niedriger stellt sich der Wert von d in der Gleichung (2) ein, zumal wenn die Menge des säurelöslichen Phosphats auch im ganzen nicht gross ist. Ist dann auch noch das Extraktionsverhältnis eng, d. h. p klein, so ist auch das Produkt $p \cdot y$ gering (sofern nicht y einen hohen Wert besitzt, was allerdings selten vorkommt). Dann ist $x_0 + d - p \cdot y \approx x_0$ und $y \approx \left(\frac{x_0}{\alpha}\right)^n = y_0$. Also: je geringer der Teil ist, in dem das säurelösliche Phosphat des Bodens durch irgendein saures Lösungsmittel mobilisiert wird, desto besser korreliert die Phosphatkonzentration des mit diesem Lösungsmittel erhaltenen Auszugs mit der Phosphatkonzentration der Bodenlösung bei gleichem pH und Elektrolytgehalt, sofern nicht dem Anion der benutzten Säure ein grosses Austauschvermögen zukommt.

Bisweilen kann die Phosphatkonzentration des Säureauszugs ($= y$) derjenigen der Bodenlösung ($= y_0$) zufällig fast gleichkommen, auch wenn es zur Mobilisierung selbst bedeutender Mengen säurelöslichen Phosphats gekommen wäre. Dies ist der Fall, wenn das Extraktionsverhältnis ein solches ist, dass $p \cdot y \approx d$.

Wenn man die Azidität steigert aber das Extraktionsverhältnis unverändert lässt, so nimmt die Phosphatkonzentration des Auszugs ($= y$) zu, weil der Wert von x durch das aus dem »säurelöslichen» Phosphat mobilisierte P_2O_5 so viel erhöht wird, dass die seinem neuen Wert ($= x_0 + d$) entsprechende Gleichgewichtskonzentration y trotz dem niedrigeren pH grösser ist als die dem Wert x_0 entsprechende in der ursprünglichen, höheren pH-Lage. Aus der Gleichung (2) ist ebenfalls zu ersehen, dass y durch Einwirkung der Säure relativ um so mehr steigt, je grösser d im Vergleich zu x_0 ist. Da neutrale und schwach saure Böden im allgemeinen reichlicher »säurelösliches» und weniger alkalilösliches Phosphat enthalten als stark saure Böden, wird also aus den erstgenannten P_2O_5 im allgemeinen schon in verhältnismässig schwach sauren Lösungsmitteln, wie etwa in Azetatpuffer, in beträchtlichen Anteilen gelöst, aus den letztgenannten dagegen reichlicher im allgemeinen erst bei so grosser Azidität des Auszugs, dass der adsorbierende Sesquioxydkomplex selbst zu zerfallen beginnt, in welchem Falle der Anstieg von y nicht ausschliesslich auf dem von d, sondern auch auf der Abnahme von α beruht.

Wird pH des Auszugs unabhängig vom Extraktionsverhältnis auf konstanter Höhe gehalten, so wird in der rechten Hälfte der Gleichung (2) nur $p \cdot y$ in erwähnenswerterem Masse durch das Extraktionsverhältnis beeinflusst. Dieses wirkt also auf die Phosphatkonzentration des Auszugs ($= y$) um so

stärker ein, je grösser das Produkt $p \cdot y$ im Vergleich zur Summe $x_0 + d$ ist. Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass der Wert von y durch das Extraktionsverhältnis um so mehr beeinflusst wird, je effektiver das Lösungsmittel ist oder je grösser die in Lösung gehenden Phosphatmengen sind. Dies tritt sehr deutlich u. a. in unseren Untersuchungen mit Salpetersäurelösungen bei verschiedenem End-pH zum Vorschein (siehe Tuorila und Teräsvuori 1933, p. 22). Bei Laktatpuffer ist diese Wirkung viel schwächer als im gleichen Boden bei Salpetersäure und pH 2.5, beim Azetatpuffer noch geringer. Eine ganz entgegengesetzte Reihenfolge ergibt sich aber, wenn die Resultate auf eine bestimmte Bodenquantität bezogen und nicht als Konzentration des Auszugs ausgedrückt werden. Dann wird die aus einer bestimmten Bodenquantität in Lösung gehende P-Menge um so mehr vom Extraktionsverhältnis abhängig sein, je schwächer das Lösungsmittel ist.

Folgende Beispiele mögen den Einfluss des Extraktionsverhältnisses in Fällen verschiedener Art beleuchten.

In nachstehender Übersicht sind die Fälle (A—D) definiert durch Angeben der beim Extraktionsverhältnis 1 : 10 gefundenen P_2O_5-Konzentration ($= y$), wenn $x_0 + d = 200$ bzw. 500 mg/kg. Inwieweit diese Unterschiedlichkeit auf der verschiedenen Beschaffenheit der Böden selbst, inwieweit wiederum auf der Verschiedenheit der Extraktionslösungen beruht, ist in diesem Zusammenhang gleichgültig. Aus der Übersicht ist zu ersehen, welcherlei y-Werte sich beim Extraktionsverhältnis 1 : 50 ergeben würden, wenn der Exponent n genau 3.0 wäre.

		A	B	C	D	
Wird Boden, dessen $x_0 + d$	=	200	500	200	500	mg/kg
und y beim Extraktionsverhältnis 1 : 10	=	5.0	5.0	0.5	0.5	mg/l
oder also die gelöste P_2O_5-Menge ...	=	50	50	5.0	5.0	mg/kg
im Verhältnis 1 : 50 durch Säure mit gleichem End-pH extrahiert, so ist y des Auszugs	=	1.85	2.69	0.395	0.449	mg/l
oder		37.0	53.8	79.0	89.8	%
vom entsprechenden Wert beim Extraktionsverhältnis 1 : 10, aber die gelöste P_2O_5-Menge	=	92.5	134.5	19.75	22.45	mg/kg
oder		185	269	395	449	%

von derjenigen Menge, die beim Extraktionsverhältnis von 1 : 10 gelöst wird.

Der Unterschied der Proben ist teils durch das verschiedene Phosphatbindungsvermögen, teils durch den ungleichen Sättigungsgrad bedingt. Ersteres äussert sich in der Unterschiedlichkeit der α-Werte. Gemäss der Gleichung (1) (siehe S. 38) ist $\alpha = \frac{x}{y^{\frac{1}{n}}}$. Wird n gleich 3.0 gesetzt, so ist α

in den vier Fällen A—D 87.8, 263, 246 und 625. Wie man aus der Übersicht ersehen kann, wirkt die Weitung des Extraktionsverhältnisses im Fall A weit mehr als im Fall D auf die P-Konzentration des Auszugs ein, aber die aus 1 kg Boden in Lösung gehende P-Menge wächst bei Weitung des Extraktionsverhältnisses im Fall D relativ weit mehr als im Fall A. Die Fälle B und C fügen sich zwischen diese beiden ein.

Bei den gebräuchlichen Verfahren reicht indessen die Schüttelzeit im allgemeinen nicht zum Erlangen des Gleichgewichts aus. In manchen Fällen, wie z. B. beim Salpetersäureverfahren (siehe S. 33), nimmt die Phosphatkonzentration des Auszugs zunächst mit der Schüttelzeit zu, kann aber binnen einigen Stunden wieder abzunehmen beginnen. Ähnliches haben mehrere Autoren auch bei Essigsäureauszügen beobachtet (siehe z. B. Lemmermann und Rauterberg 1949). Bei Anwendung schwächer saurer Extraktionslösungen, wie Laktat- und Azetatpuffer, mag eine solche Abnahme wohl nicht zu erwarten sein, abgesehen von Fällen, in denen das pH des Auszugs wegen des beträchtlichen $CaCO_3$-Gehalts des Bodens mit der Zeit bedeutend steigt. Bei den Laktatauszügen ist festgestellt worden (siehe z. B. Rauterberg und Ossenberg-Neuhaus 1950), dass ihre P-Konzentration auch noch nach den vorgeschriebenen zwei Stunden mit der Schüttelzeit erheblich steigen kann. Für die Azetatauszüge ist unsererseits gefunden worden, dass die Gleichgewichtskonzentration in bezug auf Phosphat, die nicht so sehr vom Extraktionsverhältnis abhängt, sofern dieses nicht besonders weit ist, um so rascher erlangt wird, je enger das Extraktionsverhältnis ist. Auch bei einem so engen Extraktionsverhältnis, wie 1 : 10, stellt sich das Gleichgewicht selbst binnen einer Stunde noch nicht ein.

Auch wenn es sich zeigen sollte, dass die in einem sauren Lösungsmittel gelöste P-Menge in manchen Fällen genau ebenso gross wie die aus der »säurelöslichen» Fraktion mobilisierte P-Menge ist oder also dass $p \cdot y = d$, wie dies nach den Zahlen der Tabelle 18 z. B. bei der Probe I 63 in Laktatpuffer annähernd der Fall war ($p \cdot y = 40$, $d = 48$), brauchte dieser gelöste Phosphor nicht ausschliesslich oder auch nur hauptsächlich von der »säurelöslichen» Fraktion herzustammen. Wenn z. B. im Fall D unserer obigen Übersicht aus der »säurelöslichen» Fraktion gerade dieselbe P_2O_5-Menge wie diejenige mobilisiert worden wäre, die beim Extraktionsverhältnis 1 : 10 in der Lösung zurückblieb, oder also wenn $d = p \cdot y = 5.0$ mg/kg, wonach x_0 gleich $500 - 5 = 495$ mg/kg wäre, und man diesen Fall mit einem anderen vergleicht, der sich vom vorhergehenden nur dadurch unterscheidet, dass $d = 0$, so lässt sich im letzteren y mit 0.485 mg/l berechnen, was also nur 3 % kleiner als im Fall D ist. Auch die Tatsache, dass schwache Lösungsmittel, wie Azetat- und Laktatpuffer, bei weiterem Extraktionsverhältnis bedeutend mehr Phosphat als bei engerem lösen, dass aber die Mobilisierung des »säurelöslichen» Phosphors nicht in erwähnenswertem Masse vom Extraktionsverhältnis abhängt, erweist, dass das »säurelösliche» Phosphat in derlei

Fällen nur einen geringen Einfluss auf den P-Gehalt des Auszugs ausübt. Die Auffassung, dass in Azetatpuffer nur am leichtesten löslicher, zunächst an Kalk gebundener Phosphor gelöst wird (VUORINEN und HEINONEN 1951, p. 5), dürfte jedenfalls für saure Böden nicht zutreffen.

Da die hiesigen Böden meistens ziemlich reich an austauschbarem P_2O_5 sind — gemäss Tabelle 17 lag x_0 bei etwa $^2/_3$ von allen untersuchten Mineralböden über 400 mg/kg, dazu gab es bei mehr als der Hälfte dieser Fälle ebenfalls über 400 mg/kg »säurelösliches» P_2O_5 — die Laktatzahlen aber grösstenteils ziemlich gering sind — nach Tabelle 1 (S. 10) sind bei mehr als 75 % der Sandböden und bei mehr als 80 % der Lehmböden weniger als 50 mg/kg P_2O_5 in Laktat gelöst worden —, ist es klar, dass das »laktatlösliche» P_2O_5 im allgemeinen nur wenige Prozent von der zusammengerechneten Menge des austauschbaren und »säurelöslichen» P_2O_5 des Bodens ausmacht und uns nichts über jede Menge für sich besagt.

Beim Azetatverfahren, wo dem höheren pH zufolge »säurelöslicher» Phosphor noch spärlicher gelöst wird und wegen des engeren Extraktionsverhältnisses Phosphat auch überhaupt weniger als beim Laktatverfahren je Kilogramm in Lösung geht, macht diese gelöste P-Menge einen noch kleineren Teil von der Menge des austauschbaren Phosphors im Boden aus.

Als allgemeine Regel dürfte sich ergeben, dass, je schwächer das Lösungsmittel und je enger das Extraktionsverhältnis ist, die P_2O_5-Konzentration des Auszugs mit derjenigen der Bodenlösung selbst um so besser korreliert — jedenfalls in der Theorie. Dagegen kann aus der in einem solchen schwachen Lösungsmittel gelösten P_2O_5-Menge über die pflanzenaufnehmbaren P_2O_5-Mengen des Bodens nicht einmal soviel geschlossen werden wie aus der P_2O_5-Menge, die in einem einigermassen stärkeren Lösungsmittel bei weiterem Extraktionsverhältnis gelöst worden ist. So geben die in Azetatpuffer im Extraktionsverhältnis 1 : 10 sich lösenden P_2O_5-Mengen noch schlechter als die sich in Laktatpuffer im Extraktionsverhältnis 1 : 50 lösenden die Menge des »lösbaren Phosphors» im Boden an.

Saurere Lösungsmittel, wie etwa Salpetersäure bei pH 2.5, lösen »säurelösliches» Phosphat oft vielfach reichlicher als Laktatpuffer. So wurden z. B. aus der Probe I 63 (siehe Tab. 18) durch Einwirkung von Laktatpuffer 48 mg/kg, durch Einwirkung von Salpetersäure bei pH 2.50 aber nicht minder als 502 mg/kg P_2O_5 mobilisiert. Kann derjenige Teil des »säurelöslichen» Phosphats, auf den der Laktatpuffer nicht einzuwirken vermag, von den Pflanzen nicht verwertet werden, so ist ein solches bodenanalytisches Verfahren, bei dem auch diese Fraktion bei der Bestimmung in solcher Menge vorkommt, wie dies beim Salpetersäureverfahren der Fall ist, im Prinzip fehlerhaft. Anderseits bleibt auch von diesem so mobilisierten P_2O_5 nur ein Teil in der Lösung, im allgemeinen ein um so kleinerer, je saurer der Boden ist, findet doch durch den Boden eine erhebliche Phosphatbin-

dung auch in noch weit saurerer Lösung statt, nach den Untersuchungen u. a. von SALONEN (1941) sogar noch in 2-n. H_2SO_4.

Wie eingangs (S. 11) erwähnt, schwankt das Verhältnis $P_{2.5}:P_1$ bei den verschiedenen Böden erheblich. Woran das liegt, ist klar: Das Verhältnis $P_{2.5} : P_1$ ist um so grösser, je mehr auf die Menge des austauschbaren P_2O_5 ($= x_0$) bezogen, der Boden im pH-Bereich von 3.7—2.5 mobilisierbares »säurelösliches» Phosphat enthält.

Aus der Tabelle 18 ist zu ersehen, dass mittels des Salpetersäureverfahrens kein Aufschluss über den Gehalt des Bodens an austauschbarem bzw. an pflanzenaufnehmbarem »säurelöslichem» Phosphat gewonnen werden kann. Auch über die Phosphatkonzentration der Bodenlösung können keine anderen Schlüsse gezogen werden als höchstens der, dass in Böden, für die das Salpetersäureverfahren nur kleine Werte liefert, auch die Phosphatkonzentration der Bodenlösung gering sein muss. Sie kann aber auch dann niedrig sein, wenn das Salpetersäureverfahren hohe Werte gibt, soweit dies davon herrührt, dass der Boden reichliche Mengen bei pH 2.5 in Lösung gehendes »säurelösliches» Phosphat enthält, das zwar die P_2O_5-Konzentration des Salpetersäureauszugs vergrössert, aber nicht nennenswert den P_2O_5-Gehalt der Bodenlösung beeinflusst. Dies ist der Fall z. B. mit Probe I 63 (Tab. 18), bei deren Salpetersäureauszug sich die P_2O_5-Konzentration auf 9.9 mg/l belief, während sie bei der Bodenlösung, in oben (S. 40) beschriebener Weise bestimmt, nur 0.07 mg/l betrug. So hatte denn Salpetersäure eine Mengenerhöhung des austauschbaren P_2O_5 im Boden von etwa 300 mg auf etwa 800 mg im Kilogramm bewirkt.

In Dänemark wurde am 1. Juni 1948 das Salpetersäureverfahren durch ein anderes, das Schwefelsäureverfahren, abgelöst (BONDORFF 1950, p. 341). Dieses unterscheidet sich vom Salpetersäureverfahren nur dadurch, dass als Extraktionslösung 0.2-n. Schwefelsäure dient und dass die Schüttelzeit zwei Stunden beträgt. Vergleichende Untersuchungen haben erwiesen, dass das Schwefelsäureverfahren bei dänischen Böden etwa viermal so hohe Werte wie das Salpetersäureverfahren liefert. Eine Ausnahme bilden die kalkreichen Böden, die zuviel Säure neutralisieren und dadurch das Inlösunggehen der Phosphorsäure beeinträchtigen, anderseits die ockerhaltigen Humusböden, für die das Schwefelsäureverfahren weit höhere Werte als das Salpetersäureverfahren liefert. Diese beiden Ausnahmen fördern die Korrelation zwischen den Ergebnissen von Düngungsversuch und Bodenanalyse.

Trotz seiner erheblichen analysentechnischen Vorzüge dem Salpetersäureverfahren gegenüber und seiner offenbaren Eignung für dänische Verhältnisse, dürfte sich die Einführung des Schwefelsäureverfahrens in Finnland kaum lohnen.

Zwar gibt uns auch das Azetatverfahren keinen Aufschluss über die Menge einer bestimmten »Form» des Phosphors im Boden, dennoch müsste

es, theoretisch betrachtet, imstande sein, uns über den Phosphorzustand des Bodens mehr zu sagen als das Laktat- oder das Salpetersäureverfahren. Da das im Azetatpuffer gelöste P_2O_5 in den sauersten Böden ausschliesslich und auch in weniger sauren Böden zur Hauptsache der alkalilöslichen Fraktion entstammt, so sollte man doch glauben, dass seine Konzentration derjenigen der Bodenlösung selbst annähernd proportional wäre. Sie übertrifft diese aber um ein Vielfaches, wahrscheinlich infolge des Anionenaustauschvermögens der Azetationen, die bekanntlich zur Bildung von Komplexverbindungen mit Ferriionen neigen. Da eine sehr niedrige P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung offenbar P-Düngerbedürftigkeit ankündigt, mag das Azetatverfahren in solchen Fällen wohl jedenfalls zu deren qualitativer Feststellung herangezogen werden können. Aus weniger sauren Böden werden im Azetatpuffer auch grössere oder geringere Mengen der »säurelöslichen» Fraktion gelöst (siehe z. B. Probe K 334, Tab. 18), was wahrscheinlich bewirkt, dass die P_2O_5-Konzentration des Auszugs nicht mehr in gleicher Weise derjenigen der Bodenlösung proportional ist, sondern diese übertrifft. Dies braucht indessen keinen allzu grossen Nachteil bedeuten, denn auf Böden, die bedeutende Mengen solcher »säurelöslichen» Phosphate enthalten, die schon vom Azetatpuffer angegriffen werden, sind die Pflanzen nicht in dem Masse wie bei saureren Böden von der Phosphatkonzentration der Bodenlösung abhängig, weil sie doch von sich selbst aus jene »säurelöslichen» Phosphate zu lösen vermögen. Demnach besagen hohe P_2O_5-Werte bei Anwendung des Azetatverfahrens entweder, dass die Phosphatkonzentration der Bodenlösung eine beträchtliche ist, oder auch, dass der Boden reichliche Mengen pflanzenaufnehmbares »säurelösliches» od. »wurzellösliches» Phosphat enthält, was in beiden Fällen bedeutet, dass P-Düngerbedürftigkeit nicht vorliegt.

Diese Daten über die P-Düngerbedürftigkeit sind indessen nur qualitativ. Aus ihnen geht überhaupt nicht hervor, wieviel P_2O_5 dem Boden zugeführt werden müsste oder welcherlei Mengen ihm ohne Nachteil entzogen werden könnten oder etwa wieviel pflanzenaufnehmbare Phosphorsäure der Boden enthält. Es ist also irreführend, die Analysenbefunde z. B. in Hektarkilogramm auszudrücken, wie u. a. bei den hiesigen sog. Fruchtbarkeitsuntersuchungen verfahren wird (Vuorinen 1952).

Möchte man die Gesamtmenge des am leichtesten löslichen Phosphats im Boden unbedingt nur durch eine einzige Zahl ausdrücken — hierbei bleibt natürlich unermittelt, ein wie grosser Teil desselben der »säurelöslichen» Fraktion entstammt und ein wie grosser Teil wiederum »austauschbar» ist —, dann dürfte wohl ein solches Verfahren wie das von Truog (referiert bei Behrens 1935) am zweckdienlichsten sein. Dient doch dabei als Extraktionslösung eine ammoniumsulfathaltige Schwefelsäurelösung (pH = 3.0), die offenbar imstande ist, aus dem »säurelöslichen» Phosphat den »wurzellöslichen» Teil restlos zu lösen, wogegen sie während der kurzen

Schüttelzeit von nur einer halben Stunde nicht dazu kommen dürfte, bedeutendere Mengen vom Apatit zu zersetzen. Das weite Extraktionsverhältnis (1 : 200) wiederum bewirkt es, dass die Phosphatkonzentration des Auszugs auf jeden Fall niedrig bleibt, weshalb die Phosphatbindung geringer ist als bei den zuvor erörterten Verfahren.

6. Die den Pflanzen verfügbare P_2O_5-Menge im Boden

Multipliziert man die nach dem Laktatverfahren ermittelte sog. Laktatzahl (= die in 100 g Boden gelöste P_2O_5-Menge in mg) mit dem Volumgewicht lufttrocknen Bodens, der Tiefe der Ackerkrume in cm sowie mit gewissen Faktoren, deren Grösse von Azidität, Glühverlust, Hygroskopizität des Bodens, u. dgl. abhängt, so erhält man den sog. Phosphatwert des Bodens. »Der Phosphatwert *P* gibt — — — den Gehalt des Bodens an pflanzenlöslicher Phosphorsäure in kg P_2O_5 je Hektar bei der Probeentnahme an oder beansprucht wenigstens, dies zu tun» (Egnér, Köhler und Nydahl 1938, p. 296). Auch mittels einiger anderen Verfahren sucht man die Menge des pflanzenaufnehmbaren P_2O_5 im Boden zu ermitteln oder glaubt sie jedenfalls ausfindig machen zu können. Wie ist aber diese Grösse zu definieren?

Was zunächst die »säurelösliche» P_2O_5-Fraktion betrifft, so sollte man glauben, dass der gesamte in »wurzelsaurem» Wasser lösliche Teil derselben den Pflanzen zugänglich wäre. Dabei ist darunter derjenige Teil des »säurelöslichen» Phosphats zu verstehen, der bei Behandlung des Bodens mit einer Lösung von gleichem pH wie der in der Bodenlösung an der Oberfläche der Wurzeln herrschende mobilisiert, d. h. in alkalilösliche Form überführt wird. Wie niedrig dieser pH-Wert sein kann, darüber dürfte kaum volle Gewissheit bestehen, wahrscheinlich aber kann er niedriger sein als derjenige, der durch das aus den Wurzeln der Pflanzen austretenden CO_2 hervorgerufen wird. Die sog. physiologische Azidität kommt ja gerade an der Oberfläche der Wurzeln zustande und mag wenigstens vorübergehend recht hoch sein. Danach zu schliessen, dass der Laktatpuffer in gewissem Masse den für Pflanzen so gut wie untauglichen Apatit zu lösen vermag, dürfte der pH-Wert der wurzelnächsten Bodenlösung jedenfalls nicht viel niedriger als der des Laktatpuffers liegen.

Die alkalilösliche Fraktion kann von den Pflanzen nicht annähernd restlos verwertet werden, denn je geringer der Betrag wird, auf den die Menge dieses »austauschbaren» Phosphats im Boden sinkt, desto niedriger wird die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung, bis sie schliesslich einen so niedrigen Wert erlangt, dass die Wurzelzellen nicht mehr mit den Bodenteilchen um die Adsorption des Phosphats zu konkurrieren vermögen. Da diese kritische Konzentration bei den verschiedenen Pflanzen ungleich gross

ist, ist der Begriff »pflanzenzugängliches P_2O_5» nicht eindeutig, sondern von der Pflanzenart abhängig.

Kennt man den Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 ($= x_o$) und die ihm entsprechende P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung ($= y_o$), so lässt sich berechnen, wieviel austauschbares P_2O_5 dem Boden entzogen werden kann, ehe y_o auf einen bestimmten kritischen Wert y_k herabsinkt. (Elektrolytgehalt und pH der Lösung werden dabei als unverändert vorausgesetzt.) Bezeichnet man den diesem y_k-Wert entsprechenden Wert von x mit x_k, so folgt aus Gleichung (1), dass

$$\frac{y_k}{y_o} = \left(\frac{x_k}{x_o}\right)^n \quad \text{oder} \quad x_k = x_o \cdot \sqrt[n]{\frac{y_k}{y_o}}\,.$$

Die Zahl n variiert allerdings, wie früher erwähnt, bei verschiedenen Böden einigermassen beiderseits des Wertes 3. Da es aber hier lediglich darauf ankommt, mit ein paar Beispielen das Prinzip selbst zu beleuchten, können wir hier n gleich 3.0 setzen.

Beträgt nun die kritische P_2O_5-Konzentration y_k, unterhalb der die Pflanze nicht mehr zur Phosphoraufnahme aus der Bodenlösung fähig ist, beispielsweise 0.05 mg/l und y_o eines gegebenen Bodens 0.4 mg/l, so ist sein x_k gleich $\sqrt[3]{\frac{0.05}{0.4}} \cdot x_o = 0.5 \cdot x_o$. Mit anderen Worten, der Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 kann auf seinen halben Wert sinken, ehe die Phosphatkonzentration der Bodenlösung bis zum kritischen Punkt abnimmt. Je grösser y_o ist, desto grösser ist derjenige Teil vom austauschbaren P_2O_5 des Bodens, der den Pflanzen zugänglich ist. Beträgt y_o z. B. 1.85 mg/l, so ist $x_k = \sqrt[3]{\frac{0.05}{1.85}} \cdot x_o = 0.3\ x_o$. In diesem Falle wären also 70 % vom austauschbaren P_2O_5 des Bodens den Pflanzen verfügbar. Je grösser x_o ist, desto grösser ist natürlich der absolute Zahlenwert eines gewissen Prozentsatzes desselben.

Zwischen der alkalilöslichen und »säurelöslichen» P_2O_5-Fraktion des Bodens als Phosphorquelle der Pflanzen besteht der Unterschied, dass erstere von den Pflanzen nur teilweise verwertet werden kann, und zwar wird ihre Aufnahme um so schwieriger, je mehr die Phosphatkonzentration der Bodenlösung auf ihren kritischen Wert y_k zu sinkt. Von der »säurelöslichen» Fraktion dagegen kommt derjenige »wurzellösliche» Teil den Pflanzen ganz zugute, mit dem die Wurzeln in Berührung kommen, und es dürfte seine Aufnehmbarkeit bei eintretender Mengenverminderung der in Rede stehenden Fraktion jedenfalls nicht in dem Masse beeinträchtigt werden, wie dies beim austauschbaren Phosphat der Fall ist.

Es ist klar, dass es kein Lösungsmittel gibt, das aus sämtlichen Böden gerade die pflanzenaufnehmbare P_2O_5-Menge in Lösung brächte. Anderseits wäre aber die Kenntnis dieser Menge nicht von grösserer praktischer Bedeutung, denn es lohnt sich nicht, die Pflanzen dazu zu bringen, dem Boden diese letzten »zugänglichen» Phosphatmengen zu entziehen, weil ja die Erträge dann schon längst unter die Einträglichkeitsgrenze gesunken sind. Wichtiger ist es, zu wissen, wie viel P_2O_5 der Boden entbehrt, d. h. welcherlei Mengen P_2O_5 ihm zuzuführen sind, damit nicht Phosphormangel die Erzielung ordentlicher Ernten verhinderte. Hier kann uns die chemische Bodenanalyse zu Hilfe kommen, indem sie uns sagt, wieviel Phosphor in seinen verschiedenen Formen im Boden enthalten ist. Befindet sich der pflanzenzugängliche Phosphor im Boden zur Hauptsache in säurelöslicher Form, wie dies in neutralen und schwach sauren Böden der Fall ist, so ist die Menge dieser Fraktion dafür massgebend, ob P-Düngerbedürftigkeit vorliegt und wie gross sie ist. In sauren Böden, die jenen pflanzenzugänglichen Phosphor hauptsächlich in austauschbarer Form enthalten, hängt der Umstand, ob P-Düngerbedürftigkeit vorliegt oder nicht, von der Phosphatkonzentration der Bodenlösung und die Grösse dieser Bedürftigkeit wiederum davon ab, wie grosse P-Gaben nötig sind, um diese Konzentration ständig auf eine genügende Höhe zu steigern.

Aus dem Obigen folgt, dass es zur Bestimmung des P-Düngerbedarfs des Bodens allem Anschein nach zweckmässiger sein wird, bei verschiedenen Böden geradezu verschiedene Verfahren anzuwenden, statt durch Multiplikation mit verschiedenen empirischen Korrektionsfaktoren die von ein und demselben Verfahren gelieferten Ergebnisse besser der Wirklichkeit entsprechend zu gestalten, wie es ja beim Laktatverfahren der Fall ist (Egnér, Köhler und Nydahl 1938; Riehm 1940; Rauterberg und Ossenberg-Neuhaus 1950; Rauterberg 1951). Am sichersten wäre es wohl, so viele Eigenschaften und Grössen des Bodens zu ermitteln, dass dadurch ein möglichst genaues Bild vom Phosphorzustand des Bodens zu gewinnen ist. Solche Grössen sind vor allem der Gehalt des Bodens an austauschbarem P_2O_5 ($= x_o$), die P_2O_5-Konzentration der Bodenlösung ($= y_o$) und der »wurzellösliche» Teil der »säurelöslichen» P_2O_5-Fraktion.

Bei denjenigen Verfahren zur Bestimmung des P-Düngerbedarfs des Bodens, bei denen man zur Extraktion der Bodenproben saure Lösungen benutzt hat, ist die Aufmerksamkeit bisher meistens fast ausschliesslich darauf gerichtet worden, wieviel P_2O_5 aus dem Boden in Lösung gegangen ist, ohne überhaupt zu beachten, aus welchen Verbindungen es stammt oder zu welcherlei Veränderungen die Extraktionsbehandlung im Phosphorzustand des Bodens geführt hat. Auch ist nicht immer hinreichend berücksichtigt worden, dass es sich ja um mehrere nebeneinander verlaufende Reaktionen handelt, die auf den Phosphorzustand des Bodens und auf die P_2O_5-Konzentration des Auszugs einwirken, und zwar in verschiedener Rich-

tung: 1) Gewöhnliches Inlösunggehen (z. B. Hydroxylapatit und andere aus wässriger Lösung auskristallisierende einfache Phosphate); 2) irreversibles Inlösunggehen (z. B. Verwitterung von Apatit); 3) Inlösunggehen durch Vermittlung von Ca-Ionen adsorptiv gebundener Phosphationen durch Einwirkung der Säure (»Humus- und Tonphosphate»); 4) Adsorption von Phosphationen am Sesquioxydkomplex oder (bei genügend hoher Azidität) ihre Abspaltung von diesem.

Gerade die Adsorptionserscheinung bewirkt es, dass auf Grund der P_2O_5-Menge oder P_2O_5-Konzentration eines sauren Bodenauszugs im allgemeinen keine Schlüsse über den Phosphorzustand des Bodens gezogen werden können, insbesondere nicht daraufhin, welche Mengen P_2O_5 in einer bestimmten Form im Boden enthalten sind. Am allerwenigsten kann, wie aus dem Obigen hervorgegangen sein dürfte, daraus geschlossen werden, wieviel »pflanzenaufnehmbares» P_2O_5 es im Boden gibt.

IV. Zusammenfassung

Es wurde die Eignung des Laktatverfahrens von EGNÉR und des Salpetersäureverfahrens von BONDORFF zur Bestimmung des Phosphordüngerbedarfs des Bodens unter finnischen Verhältnissen untersucht, und zwar durch einen Vergleich der in Feldversuchen in verschiedenen Teilen Finnlands durch Phosphatdüngung erzielten Mehrerträge mit den Analysenbefunden an Bodenproben von den Versuchsfeldern (3 353 Versuche). Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen.

Gilt als Mass des Phosphatdüngerbedarfs des Bodens der nach mittelmässiger Phosphatdüngung (200—300 kg/ha Superphosphat) erzielte absolute Mehrertrag, so vermögen beide Verfahren nicht gerade viel von der Grösse dieses Bedarfs auszusagen. Nur in einigen Bodenartgruppen und bei einigen Versuchspflanzen, wie bei Kartoffel auf Mineralboden und bei Hafer auf Sandboden, war eine andeutungsweise Tendenz nach der Richtung hin zu verspüren, dass der durch Phosphatdüngung erzielte durchschnittliche Mehrertrag bei zunehmender analytischer Phosphatzahl sinkt.

Auch die Korrelation zwischen der durch Phosphatdüngung erzielten prozentischen Ertragssteigerung und der Phosphatzahl des Bodens erweist sich als ziemlich schwach. Die Laktatzahl P_1 scheint etwas besser als die mittels des Salpetersäureverfahrens gefundene $P_{2.5}$-Zahl mit der prozentischen Ertragssteigerung im Einklang zu stehen, doch auch das nur bei Mineralböden: Fälle, in denen die prozentische Ertragssteigerung irgendeine beliebig gegebene Grenze überschreitet, gibt es in den untersten P_1-Klassen, auf die Gesamtzahl der Fälle bezogen, deutlich mehr als in den oberen. Der Unterschied ist indessen so gering, dass ihm als Indikator des Phosphordüngerbedarfs des Bodens kaum eine praktische Bedeutung beizumessen sein dürfte.

Die Gründe zu diesem negativen Ergebnis liegen erstens in den Düngungsversuchen der vorliegenden Untersuchung und zweitens in den Analysenverfahren selbst. Durch solche einjährige Düngungsversuche, bei denen nur eine und dazu noch ziemlich geringe Phosphatdüngermenge gegeben wird, ist lange nicht immer Klarheit zu gewinnen über die Phosphatdüngerbedürftigkeit des Bodens, zumal in deren quantitativem Sinne. Zweitens entziehen sich bei Anwendung des Laktat- und des Salpetersäureverfahrens

gerade diejenigen Grössen der Bestimmung, die vom Standpunkt der Phosphorversorgung der Pflanzen von Bedeutung sind.

Zur Verringerung des ersteren Nachteils wurde der Vergleich auch mit einem beschränkteren Material durchgeführt, durch Ausschaltung aller solchen Versuche, in denen der Phosphordüngerbedarf unsicher oder nur gering war, und durch Beachtung lediglich derjenigen, in denen nach den Ergebnissen des Düngungsversuchs — Ertrag ohne Phosphatdüngung und mit Phosphor erzielter Mehrertrag — die Phosphatdüngerbedürftigkeit gross und sicher vorhanden oder auch sicher nicht vorhanden ist. Es erwies sich, dass die $P_{2.5}$- und P_l-Zahlen der Humus- und Torfböden überhaupt nichts über den Düngerbedarf aussagen, während aber auf den Mineralböden eine ziemlich deutliche Korrelation zwischen dem Phosphatdüngerbedarf des Bodens und der $P_{2.5}$- bzw. P_l-Zahl besteht. Ausnahmen, d. h. Fälle von sicherem Phosphatbedarf in hohen P-Klassen, und umgekehrt, sind indessen auch unter diesen ausgelesenen Versuchen so reichlich zu verzeichnen, dass die Ursache zum Versagen der Verfahren vornehmlich in ihnen und nicht in den Feldversuchen zu suchen ist.

Der zweite, theoretische Teil der Darstellung befasst sich mit der Frage, was aus den Ergebnissen solcher Verfahren wie das Salpetersäure-, Laktat- und Azetatverfahren über den Phosphorzustand des Bodens und die Phosphorversorgung der Pflanzen geschlossen werden kann.

Als prinzipiell grösste Schwäche derartiger mit saurer Extraktionslösungen arbeitender Verfahren ist anzusehen, dass sie uns weder über die Phosphatkonzentration der Bodenlösung noch über die Menge irgendeiner bestimmten Form des Phosphors im Boden Aufschluss zu geben vermögen, besonders wenn es sich um saure Böden handelt. In neutralen und schwach sauren Böden, in denen die Rückbindung des durch die Säure gelösten Phosphats im allgemeinen geringer ist, hat ein Verfahren von der Art des Laktatverfahrens offenbar grössere Möglichkeiten, den Phosphordüngerbedarf des Bodens anzugeben.

Offenbar ist es nicht möglich, ein Lösungsmittel zu finden, das dem Boden gerade diejenige Phosphormenge entzöge, die die Pflanzen zu verwerten imstande sind, oder eine Menge, die in bestimmter Beziehung zu dieser Menge stände. Um die Phosphatdüngerbedürftigkeit des Bodens und die Grösse dieses Bedarfs anzugeben genügt nicht etwa eine einzelne Zahl, sondern es werden deren mehrere nötig sein, die den Phosphorzustand des Bodens auf die Weise widerspiegeln, dass aus ihnen der wahrscheinliche Leichtigkeitsgrad und die Hinlänglichkeit der Phosphorgewinnung der Pflanzen geschätzt werden kann. Zu diesem Zweck bedarf es der Bestimmung wenigstens folgender Grössen: Phosphatkonzentration der Bodenlösung bei deren wahrscheinlichem pH und Elektrolytgehalt ($= y_0$), Gehalt des Bodens an austauschbarem Phosphat ($= x_0$) und Menge des »wurzellöslichen» Teiles des »säurelöslichen» Phosphats. Zur Bestimmung dieser

Grössen sind hier Verfahren ausgearbeitet worden. Über sie ist anzuführen, dass die Art der bei der Bestimmung der letzteren Grösse anzuwendenden Säurebehandlung noch weitere Untersuchungen erfordert.

Der Einblick in die Gesetzmässigkeiten zwischen der Phosphatkonzentration der Bodenlösung oder der Bodenauszüge und dem Phosphorzustand des Bodens selbst wird durch die Beobachtung sehr erleichtert, dass, wenn der Bodensuspension Phosphat zugesetzt oder entzogen wird, zwischen der Phosphatkonzentration der Lösung (y) und dem Gehalt des mit dieser im Gleichgewicht stehenden Bodens an austauschbarem Phosphat (x) folgende Gleichung waltet:

$$y = \left(\frac{x}{\alpha}\right)^n \qquad \text{oder} \qquad \log y = n \cdot \log x - n \cdot \log \alpha,$$

wobei n und α konstante Grössen darstellen. Erstere fügt sich in den meisten Böden zwischen 3 und 4 ein, dagegen kann α in verschiedenen Böden sehr ungleich gross sein. Weil es sich um eine sehr bequeme das Phosphatbindungsvermögen des Bodens widerspiegelnde Grösse handelt, wird auch ihre Anwendung als Indikator des Phosphorzustands des Bodens empfohlen.

Bei den analytischen Arbeiten in Verbindung mit dem theoretischen Teil der Untersuchung hat mir Diplomingenieur Eugen Barkoff wirksam geholfen. An der Bestimmung der P-Zahlen nach dem Salpetersäure- und Laktatverfahren selbst haben sich dazu mehrere in der Chemischen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt tätige Personen beteiligt. Ihnen allen und besonders Professor Dr. Martti Salonen, der mir bei letzter Bearbeitung des Manuskripts Gelegenheit zu mehreren ergebnisvollen Unterredungen gegeben hat, möchte ich hier meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ich danke auch Herrn Herbert Edelmann, der die Übertragung der Arbeit aus dem Finnischen ins Deutsche besorgt hat.

Literatur

Allison, L. E. 1943 — The trend of phosphate adsorption by inorganic colloids from certain Indiana soils. *Soil Sci.* **55**, p. 333—342.

Barbier, G., J. Chabannes et P. Miallet 1946 — Absorption des ions phosphoriques à la surface des colloïdes argileux par l'intermediaire des alcalino-terreux. *Ann. Agron.* **16**, p. 7—33.

Behr, G. und Liselotte Thilo 1953 — Über die Angreifbarkeit verschiedener Phosphor-Formen im Boden durch verdünnte Säuren, insbesondere Laktat-Lösung. *Z. PflErnähr. Düng.* **61(106)**, p. 235—238.

Behrens, Walter-Ulrich 1935 — Die Methoden zur Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedarfs landwirtschaftlich genutzter Böden. 196 p., Berlin.

Bondorff, K. A. og F. Steenbjerg 1932 — Studier over Jordens Fosforsyreindhold I. Fosforsyrens Opløselighed. *Tidsskrift f. Planteavl* **38**, p. 273—308.

Bondorff, K. A. 1950 — Studier over jordens fosforsyreindhold. V. En ny fremgangsmåde ved undersøgelsen af jordens fosforsyreindhold. *Ibid.* **53**, p. 336—342.

Bray, Roger H. and L. T. Kurtz 1945 — Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* **59**, p. 39—45.

Burd, John S. and H. F. Murphy 1939 — The use of chemical data in the prognosis of phosphate deficiency in soils. *Hilgardia* **12**, p. 323—340.

Burd, John S. 1948 — Chemistry of the phosphate ion in soil systems. *Soil Sci.* **65**, p. 227—247.

Chaminade, Raymond 1944 — Les formes du phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. *Ann. Agron.* **14**, p. 1—53.

Dean, L. A. 1938 — An attempted fractionation of the soil phosphorus. *J. Agric. Sci.* **28**, p. 234—246.

—»— and E. J. Rubins 1947 — Anion exchange in soils: I. Exchangeable phosphorus and the anion exchange capacity. *Soil Sci.* **63**, p. 377—387.

Dickman, S. R. and R. H. Bray 1941 — Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.* **52**, p. 263—273.

Egnér, H. 1932 — Metod att bestämma lättlöslig fosforsyra i åkerjord. *Medd. Nr* **425** *från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.*, p. 1—36.

—»—, G. Köhler und F. Nydahl 1938 — Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden. *Annal. d. Landwirtschaftl. Hochschule Schwedens* **6**, p. 253—298.

Franck, O. 1937 — Undersökningar rörande fosforsyrans fastläggning i marken samt därmed sammanhängande gödslings- och kalkningsspörsmål. *Medd. Nr* **483** *från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.*, p. 1—37.

Gardner, Robert and O. J. Kelley 1940 — Relation of pH to phosphate solubility in Colorado soils. *Soil Sci.* **50**, p. 91—102.

Hockensmith, R. D., Robert Gardner and James Goodwin 1933 — Comparison of methods for estimating available phosphorus in alkaline calcareous soils. *Color. Agric. Exp. Stat., Technical Bull.* No. **2**, p. 1—24.

KAILA, ARMI 1948 — Viljelysmaan orgaanisesta fosforista. *Summary:* On the organic phosphorus in cultivated soils. *Valt. Maatalouskoet. Julk.* **129**, p. 1—118.

—»— 1949 — Maan fosforintarpeen määrittämisestä. *Summary:* On testing soils for phosphorus deficiency. *Valt. Maatalousk. Tiedonantoja* **220**, p. 1—26.

LEMMERMANN, OTTO und EDUARD RAUTERBERG 1949 — Das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbindungen des Bodens gegenüber 1%iger Essigsäure. *Z. PflErnähr. Düng.* **43 (88)**, p. 193—207.

MATTSON, SANTE, ERIK ERIKSSON, KAREL VAHTRAS und EMLYN G. WILLIAMS 1949 — Membrangleichgewichte und Phosphataufnahme in Pflanzen. *Z. PflErnähr. Düng.* **45 (90)**, p. 23—37.

—»— EMLYN G. WILLIAMS, ERIK ERIKSSON und KAREL VAHTRAS 1950 — Boden — Bodenlösungsgleichgewichte und Phosphatlöslichkeit. *Ibid.* **50 (95)**, p. 39—59.

MURPHY, H. F. 1939 — The rôle of kaolinite in phosphate fixation. *Hilgardia* **12**, p. 341—382.

PIPER, C. S. 1947 — Soil and Plant Analysis. 368 p., Adelaide.

RATHJE, WERNER 1942 — Zur Kenntnis der Phosphate. VI. Mitteilung: Das Phosphat-Gleichgewicht im Boden. *Bodenk. PflErnähr.* **28 (73)**, p. 129—159.

RAUTERBERG, EDUARD und HANNELORE OSSENBERG-NEUHAUS 1950 — Die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in verschiedenen Lösungsmitteln und die Bewertung der lactatlöslichen Phosphorsäure bei verschiedener Bodenreaktion. *Z. PflErnähr. Düng.* **50 (95)**, p. 256—278.

RAUTERBERG, E. 1951 — Die Auswertung von Bodenuntersuchungsergebnissen. *Z. PflErnähr. Düng.* **55 (100)**, p. 57—65.

RIEHM, H. 1940 — Die Berücksichtigung der Bodenart und der Reaktion bei der Phosphatmethode nach E g n é r. *Bodenk. PflErnähr.* **21 22 (66/67)**, p. 316—327.

—»— 1949 — Bodenuntersuchungen und Thünensche Kreislehre. *Z. PflErnähr. Düng.* **43 (88)**, p. 133—143.

RUSSELL, EDWARD JOHN and JAMES ARTHUR PRESCOTT 1916 — The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *J. Agric. Sci.* **8**, p. 65—110.

SALONEN, MARTTI 1941 — Fosforin esiintymismuodoista Suomen maalajeissa. *Zusammenfassung:* Über die Formen des Vorkommens von Phosphor in den Bodenarten Finnlands. *Acta Agralia Fenn.* **48**, p. 1—124.

—»— 1946 — Eri uuttomenetelmien vertailua helppoliukoisen fosforihapon esiintymissuhteiden selvittämisessä Etelä-Pohjanmaan kasvinviljelyskoeaseman koekentällä. *Summary;* Comparizon of different extracting methods for determination of easily soluble phosphoric acid on the fields of the agricultural experiment station of Southern East-Bothnia. *Maataloustiet. Aikakausk.* **18**, p. 80—96.

TERÄSVUORI, ARMO 1930 — Über die Bodenazidität mit besonderer Berücksichtigung des Elektrolytgehaltes der Bodenaufschlämmungen. *Valt. Maatalouskoet. Julk.* **29**, p. 1—214.

TORSTENSSON, G. und SIGURD ERIKSSON 1938 — Studien über die Festlegung der Phosphorsäure in Gyttjaböden. *Annal d. Landw. Hochschule Schwedens* **5**, p. 377—403.

TUORILA, PAULI und ARMO TERÄSVUORI 1933 — Untersuchungen über die Anwendbarkeit der bodenanalytischen Methoden für die Bestimmung des Düngebedürfnisses. I. Der Phosphorsäuregehalt von salpetersauren Bodenauszügen und die mit Phosphatdüngung erzielten Heumehrerträge. *Valt. Maatalouskoet. Julk.* **56**, p. 1—68.

VUORINEN, JOUKO 1952 — Koetilojen peltojen viljavuudesta. *Summary:* On the fertility of soils on experimental farms in Finland. *Agrogeol. Julk.* **59**, p. 1—59.

—»— ja REIJO HEINONEN 1951 — Viljavuuskarttojen hyväksikäyttö viljelyssuunnitelmaa laadittaessa. *Käytännön Maatalous*, N:o **4—5**, p. 1—8 (Sonderdruck).

WILD, A. 1953 — The effect of exchangeable cations on the retention of phosphate by clays. *J. Soil Sci.* **4**, p. 72—85.

WRANGELL, M. v. 1926 — Über Bodenphosphate und Phosphorsäurebedürftigkeit. *Landw. Jahrb.* **63**, p. 627—668.

—»— und W. HAASE 1926 — Ueber den Phosphorsäuregehalt natürlicher Bodenlösungen. *Ibid.* **63**, p. 707—738.

—»— und L. MEYER 1926 — Untersuchungen über den »wurzellöslichen» Anteil der Bodenphosphorsäure. *Ibid.* **63**, p. 739—775.

ZEZSCHWITZ, E. v. 1953 — Zusammenhänge zwischen Gehalt des Bodens an laktatlöslicher Phosphorsäure und Wirkung der Phosphatdüngung. *Z. PflErnähr. Düng.* **60 (105)**, p. 54—61.

Selostus

Happamien uuttoliuosten käyttämisestä maan fosforilannoituksen tarpeen määrittämiseen ynnä maan fosforitilaa koskevia teoreettisia tarkasteluja.

Etsittäessä maa-analyyttistä menetelmää, joka Suomen olosuhteissa parhaiten soveltuisi maan fosforilannoituksen tarpeen määrittämiseen, tutkittiin Maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osastolla lähes 3 500 lannoituskoekentältä eri puolilta maata otetut maanäytteet EGNÉRin laktaattimenetelmää sekä BONDORFFin ja STEENBJERGin typpihappomenetelmää käyttäen ja verrattiin näillä menetelmillä maasta liukenevia fosforihappomääriä lannoituskokeen osoittamaan maan P-lannoituksen tarpeeseen. Ilmeni, että näiden analyyttisten fosforihappolukujen ja P-lannoituksella saatujen sadonlisäysten välinen korrelaatio oli verraten heikko.

Syynä tähän negatiiviseen tulokseen on ilmeisesti se, että ko. menetelmillä ja yleensä happamia uuttoliuoksia käyttämällä ei happamista maista, jollaisia maat Suomessa enimmäkseen ovat, saada tietoa niistä seikoista, joista kasvien fosforinsaanti lähinnä riippuu. Näistä tärkeimpiä ovat happamissa maissa maanesteen fosfaattikonsentraatio, vaihtumiskykyisten fosfaatti-ionien määrä maassa ja maan fosfaatinpidätyskyky, mikä likimäärin voidaan laskea kahdesta edellisestä, sekä vähemmän happamissa maissa lisäksi ns. »happoliukoisen» fosfaatin helppoliukoisimman osan määrä. Vasta tunnettaessa kaikkien näiden suureiden arvot voidaan todennäköisesti ei ainoastaan entistä pätevämmin arvioida maan fosforilannoituksen tarve vaan myös valita todetun fosforinpuutteen poistamiseen kulloinkin edullisin tapa, so. sopivin lannoitelaji ja -määrä.

Tutkimuksesta on julkaistu laajempi selostus vuosikirjassa Maatalous ja Koetoiminta VIII.

Nach dem Ausland wird diese Publikation durch die Bibliothek Der landw. Versuchsanstalt, Tikkurila, Finnland erhalten.